

Analyse zur Zellinternen Befeuchtung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellenstapels

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Nils Brandau
aus (Geburtsort): Marburg

eingereicht am: 15. Juni 2012
mündliche Prüfung am: 05. Oktober 2012

Referenten: Professor Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Professor Dr.-Ing. Thomas von Unwerth
Vorsitzende: Professorin Dr.-Ing. Ulrike Krewer

AutoUni – Schriftenreihe

Band 35

AutoUni – Schriftenreihe

Band 35

Herausgegeben von
Volkswagen Aktiengesellschaft
AutoUni

Analyse zur Zellinternen Befeuchtung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellenstapels

AutoUni – Schriftenreihe

Herausgegeben von
Volkswagen Aktiengesellschaft
AutoUni
Brieffach 1231
38436 Wolfsburg
Tel.: +49 5361–896-2010
Fax: +49 5361–896-2009
<http://www.autouni.de>

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugleich: Dissertation, Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2013

© Copyright Logos Verlag Berlin GmbH 2013
Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-3345-8

Logos Verlag Berlin GmbH
Comeniushof, Gubener Str. 47,
10243 Berlin
Tel.: +49 30-42 85 10 90
Fax: +49 30-42 85 10 92
<http://www.logos-verlag.de>

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Analyse zur Zellinternen Befeuchtung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellenstapels

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Nils Brandau
aus (Geburtsort): Marburg

eingereicht am: 15. Juni 2012
mündliche Prüfung am: 05. Oktober 2012

Referenten: Professor Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Professor Dr.-Ing. Thomas von Unwerth
Vorsitzende: Professorin Dr.-Ing. Ulrike Krewer

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Doktorandenzeit bei der Volkswagen AG. Von Januar 2009 bis Mai 2012 habe ich diese Arbeit in der Abteilung Brennstoffzelle der Volkswagen-Konzernforschung am Standort Isenbüttel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Jürgen Köhler, Leiter des Instituts für Thermodynamik der Fakultät Maschinenbau von der Universität Braunschweig, der diese Arbeit ermöglichte und mir mit Rat und Tat stets zur Seite stand.

Gleichsam möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Thomas von Unwerth bedanken, Leiter des Instituts für Alternative Antriebstechnik der Universität Chemnitz, der nicht nur als 2. Referent zum Gelingen meiner Arbeit beitrug, sondern auch lange Zeit als geschätzter Kollege die Voraussetzungen dieser Arbeit schuf.

Frau Professorin Dr. Ulrike Krewer danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ohne die Kollegen und Studenten der Abteilung Brennstoffzelle wäre diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht entstanden, daher gilt ihnen mein besonderer Dank.

Herrn Dr. Sven Schmitz, der die betriebliche Betreuung übernahm, danke ich für die möglichen Freiräume zur Anfertigung dieser Arbeit.

Ich möchte es nicht versäumen, mich insbesondere bei Frau Natalja Ermatschenko und Herrn Dr. Oliver Berger zu bedanken, die mich während meiner Promotionszeit sowohl beruflich als auch privat begleitet und mich das Ziel dieser Arbeit niemals aus den Augen verlieren lassen haben.

Mein spezieller Dank gilt meiner Partnerin Frau Mareike Matzke sowie meinen langjährigen Freunden Herrn Ulrich Fink und Herrn René Grahl. Ebenso möchte ich an dieser Stelle Frau Bianca Lohr danken, die mir während meiner Studienzeit uneingeschränkten Halt gab. Sie standen mir in allen Lebenslagen ausdauernd zur Seite und brachten mir zu jeder Zeit das nötige Verständnis, für meine geistige und physische Abwesenheit während dieser Zeit, entgegen.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie und vorweg meiner Tochter Emma. Meinen Eltern, Frau Gunhild Becker und Herrn Karl-August Brandau, sowie meinem Bruder, Herrn Björn Becker, bin ich für die allzeit mentale Unterstützung und die stetige Zuversicht dankbar. In jeglicher Hinsicht habt Ihr die Voraussetzungen für meine Promotion mit geschaffen und mich ununterbrochen unterstützt.

“Für meine Eltern“

Kurzfassung

Es wird das Prinzip der Zellinternen Befeuchtung eines Brennstoffzellenstapels vorgestellt. Mit diesem Konzept zur Gasbefeuchtung einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle kann die Systemkomplexität eines Brennstoffzellenaggregates verringert und die Leistungsfähigkeit gesteigert werden. Die Arbeit umfasst theoretische, experimentelle und simulative Untersuchungen, um die Machbarkeit und Grenzen der Zellinternen Befeuchtung aufzuzeigen.

Die Zellinterne Befeuchtung besteht aus wasserdurchlässigen Flächen, welche unmittelbar an die aktive Fläche der Membran-Elektroden-Einheit einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle angrenzen. Die Befeuchtungsfläche kann beispielsweise durch eine Protonenaustauschmembran ausgebildet werden.

Bevorzugter Einsatzbereich der Zellinternen Befeuchtung ist der Betrieb der Brennstoffzelle mit entgegengesetzten Strömungsrichtungen der Betriebsgase über die aktive Fläche. Die in die Brennstoffzelle einströmenden Gase nehmen während des Überströmens der aktiven Fläche anfallendes Produktwasser auf. Die Gase strömen anschließend mit einem höheren Wassergehalt aus der aktiven Fläche in den Bereich der zellinternen Befeuchtungsfläche. Über die zellinterne Befeuchtungsfläche strömen zwei Gasmassenströme: Zum einen ein trockener Gasmassenstrom in Richtung aktiver Fläche, zum anderen ein feuchter Gasmassenstrom aus der aktiven Fläche heraus. Entlang der zellinternen Befeuchtungsfläche bildet sich ein Wasserdampfpartialdruckgradient aus, aufgrund dessen Wasser von dem feuchten Gasmassenstrom durch die zellinterne Befeuchtungsfläche zu dem trockenem Gasmassenstrom strömt.

Für eine qualitative Untersuchung der Zellinternen Befeuchtung wird ein analytisches Berechnungsmodell erarbeitet, welches den Wassertransport durch die Befeuchtungsflächen beschreibt. Die analytische Berechnung basiert auf einem Stofftransportmodell. Das Modell ermittelt den durch die Befeuchtungsfläche übertragenen Wassermassenstrom in Abhängigkeit der einströmenden trockenen Gasmassenströme, deren Wasserdampfpartialdrücke und der wirksamen Übertragungsfläche. Es wird gezeigt, dass die Stoffübertragung neben der Theorie auch praktisch in Analogie zur Wärmeübertragung steht. Aufbauend auf einer theoretischen Herleitung wird praktisch bewiesen, dass eine mit zwei Stoffströmen gespeiste Stoffübertragungsapparatur eine identisch funktionale Betriebscharakteristik analog zu einem Wärmeübertrager aufzeigt.

Die Zellinterne Befeuchtung wird auf experimentellem Wege, anhand aufgenommener Polarisationskurven, quantitativ analysiert. Es wird gezeigt, dass durch die Zellinterne Befeuchtung eine deutliche Leistungssteigerung von Brennstoffzellenaggregaten erreicht werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Symbolverzeichnis	VI
1 Einleitung und Aufbau der Arbeit	1
2 Grundlagen	5
2.1 Aufbau der PEM-Brennstoffzelle	5
2.2 Das Brennstoffzellenaggregat	8
2.2.1 H ₂ -Rückführung	9
2.2.2 Luftversorgung	9
2.2.3 Kühlsystem	10
3 Stand der Technik	11
3.1 Externe Befeuchtung	12
3.2 Integrierte Befeuchtung	13
3.3 Interne Befeuchtung	14
4 Thermodynamik und Elektrochemie der PEM-Brennstoffzelle	15
4.1 Aktivierungsüberspannung	22
4.2 Konzentrationsüberspannung	24
4.3 Ohm'sche Überspannung	26
4.4 Die Polarisationskurve	26
5 Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle	29
5.1 Membran	32
5.2 Elektroden	35
5.3 Einflussfaktoren	36
6 Betriebsverhalten von PEM-Brennstoffzellen	41
6.1 Messaufbau	41
6.2 Haltezeit der Betriebspunkte	43
6.3 Relative Gasfeuchten	46
6.4 Strömungsführung der zugeführten Gase	50
6.5 Gasdifferenzdruck	52
6.6 Alterung in Abhängigkeit der Luftfeuchte	53

7	Modellbildung eines Stoffübertragers	55
7.1	Stofftransport	56
7.2	Separation von Gasen und Fluiden	68
7.3	Modellbildung einer Gasbefeuchtungsapparatur	72
7.4	Validierung	78
7.5	Betriebsparameter für Brennstoffzellenanwendungen	80
8	Zellinterne Befeuchtung	85
8.1	Chancen und Risiken	88
8.1.1	Risiken	89
8.1.2	Chancen	93
8.2	Untersuchung zur Übertragungsfähigkeit der zellinternen Befeuchtungsflächen	96
8.2.1	Wasserstoffbefeuchtung	97
8.2.2	Luftbefeuchtung	103
8.2.3	Abhängigkeit der Luftbefeuchtung vom Wasserstoffverhältnis	109
8.2.4	Druckabhängigkeit	110
8.2.5	Reproduzierbarkeit	112
8.3	Modellbildung	113
8.3.1	Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten	113
8.3.2	Validierung	117
8.4	Sensitivitätsanalyse	119
8.4.1	Wasserstoffbefeuchtung	120
8.4.2	Luftbefeuchtung	123
8.5	Experimentelle Untersuchung	126
9	Zusammenfassung	133
	Abbildungsverzeichnis	137
	Anhang A: Kenndaten der verwendeten Sensorik	143
	Anhang B: Betriebsverhalten von PEM-Brennstoffzellen	145
	Anhang C: Berechnung der Wassermassenströme zur Untersuchung der Zellinternen Luftbefeuchtung	149
	Anhang D: CFD-Simulation mit AVL-Fire	151
	Literaturverzeichnis	153

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A, B, C	Antoine Parameter, Werte auf Seite 28	
a	Katalysatoroberfläche	m^2
A	Fläche	m^2
Br	Dimensionsloses Verhältnis der Schleppmittel-Volumenströme	-
c	Konzentration	$\frac{mol}{m^3}$
D	Diffusionskoeffizient	$\frac{m^2}{s}$
dp	Differenzdruck	Pa
E	Aktivierungsenergie	$\frac{kJ}{mol}$
EW	Äquivalentgewicht	$\frac{mol}{kg}$
f	Funktion	-
G	Freie Enthalpie	kJ
g	Spezifische freie Enthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
H	Enthalpie	kJ
h	Spezifische Enthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
i	Stromdichte	$\frac{A}{cm^2}$

I	Stromstärke	A
j	Molare Diffusionsstromdichte	$\frac{mol}{m^2}$
J	Diffusionsstromdichte	$\frac{kg}{m^2}$
k	Stoffdurchgangskoeffizient	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
L	Strecke	m
\dot{m}	Massenstrom	$\frac{kg}{s}$
M	Molare Masse	$\frac{kg}{kmol}$
n	Stoffmenge	mol
n	Anzahl der Elektronen	-
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$\frac{mol}{s}$
NTU	Number of transfer Units	-
p	Druck	Pa
P	Leistung	W
q	Elektrische Ladung	As
\dot{Q}	Wärmeleistung	W
R	Elektrischer Widerstand; Stofftransportwiderstand	$\Omega; \frac{s}{m^3}$
R	Allgemeine Gaskonstante	$\frac{J}{mol \cdot K}$
S	Entropie	$\frac{kJ}{K}$

s	Spezifische Entropie	$\frac{kJ}{mol \cdot K}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	$K, ^\circ C$
U	Elektrische Spannung	V
U	Innere Energie	kJ
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{m^3}{s}$
W	Arbeit	kJ
y	Massenanteil einer Spezies	-

Griechische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
α	Durchtrittskoeffizient	-
β	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{m}{s}$
β_{eff}	Effektiver Stoffübergangskoeffizient	$\frac{m}{s}$
γ	Druckkoeffizient	-
δ	Dicke	m
τ	Hydrophobizität	-
λ	Wassergehalt (Ionomer)	$\frac{mol_{H_2O}}{mol_{SO_3^-}}$
λ	Gasverhältnis	-

η	Überspannung	V
η	Wirkungsgrad	-
η_{Δ}	Dimensionslose Konzentrationsänderung	-
	Dimensionslose Partialdruckänderung	
σ	Leitfähigkeit	$\frac{1}{\Omega}$
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
ρ^{mol}	Dichte	$\frac{mol}{m^3}$
φ	Relative Feuchte	%
ω	Koeffizient (Fittingparameter)	-

Indizes

Symbol	Beschreibung
0	Ausgangszustand
3Ph	Dreiphasengrenze
a, b	Komponente einer Stoffmenge
a	Anode
akt	Aktivierung
BZ	Brennstoffzelle
c	Katalytisch
Diff	Diffusion
eff	Effektiver Wert
el	Elektrisch

fl	Flüssig
g	Gasförmig
G	Grenze
ges	Gesamt
i	Innen
in	Eintritt
ion	Ionisch
k	Kathode
kont	Kontakt
Kühl	Kühlung
konz	Konzentration
loss	Verlust
min	Minimal
max	Maximal
Mem	Membran
Ox	Oxidation
rev	Reversibel
ref	Referenz
Rd	Reduktion
th	Theoretisch
out	Austritt
Umg	Umgebung
—'	Einströmend
—''	Ausströmend
⇒	geht gegen

→ Vektoriell

Ω Ohm'sch

Kurzbezeichnungen

Symbol	Beschreibung
AD	Anodenseitige Diffusionsschicht
AK	Anodenseitige Katalysatorschicht
AVL	Softwarehersteller
BZ	Brennstoffzelle
CFD	Numerische Strömungsmechanik (engl. <i>computational fluid dynamics</i>)
DOE	Energieministerium der USA (engl. <i>US department of energy</i>)
EOD	Elektroosmotischer Zug (engl. <i>electro osmotic drag</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl. <i>gas diffusion layer</i>)
PEM	Polymerelektrolytmembran (engl. <i>polymer electrolyte membrane</i>)
KD	Kathodenseitige Diffusionsschicht
KK	Kathodenseitige Katalysatorschicht
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. <i>membrane electrode assembly</i>)
MFC	Massenstromregler (engl. <i>mass flow controller</i>)
MPL	Mikroporöse Schicht einer GDL (engl. <i>micro porous layer</i>)
MSR	Messen-Steuern-Regeln
NEFZ	Neuer europäischer Fahrzyklus
PTFE	Polytetrafluorethylen
TOD	Thermoosmotischer Zug (engl. <i>thermo osmotic drag</i>)

Chemische Formelzeichen

Symbol	Beschreibung
e^-	Ladung eines Elektrons
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H^+	Wasserstoffproton
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H	Elementarer Wasserstoff
H_3O^+	Hydronium-Ion
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
SO_3^-	Sulfonsäuregruppe

1 Einleitung und Aufbau der Arbeit

Im Wesentlichen als Folge des Ausstoßes von Treibhausgasen ist die Temperatur der Erdatmosphäre im vergangenen Jahrhundert um durchschnittlich 0,7 K gestiegen [IPCC, 2007]. Es sind unter anderem häufiger Wetterextreme und ein drastischer Rückgang der Gebirgsgletscher und Polkappen zu beobachten. Bei ungebretem Ausstoß der Treibhausgase ist mit einer weiteren Erwärmung der Erdatmosphäre um bis zu 5,8 K bis zum Jahr 2100 zu rechnen [UBA, 2010]. Das wohl bekannteste Treibhausgas ist CO_2 (Kohlenstoffdioxid). Im Jahr 2010 erreichten die weltweiten CO_2 -Emissionen den Höchststand seit Beginn der Messungen [WEO, 2011].

Durch Verbrennungsprozesse von Erdölprodukten, wie beispielsweise Benzin und Diesel, entsteht CO_2 , welches in die Erdatmosphäre abgegeben wird und nicht klimaneutral ist. Seit mehr als 150 Jahren ist Erdöl der Schmier- und Treibstoff unseres technischen Fortschritts und Grundlage unserer Mobilität. Im Jahr 2011 feierte die Automobilindustrie den 125. Geburtstag des mit einem Verbrennungsmotor betriebenen Fahrzeuges. In den Bereichen Energie, Industrie und Haushalte sind die CO_2 -Emissionen rückläufig, wogegen das Verkehrswesen innerhalb der Jahre 1991 bis 2007 einen Zuwachs verzeichnete. Die CO_2 -Emissionen, bedingt durch das Verkehrswesen, stiegen in diesem Zeitraum um über 20 % an [Hecht, 2011].

Damit auf lange Sicht die verkehrsbedingten CO_2 -Emissionen sinken, ist es erforderlich, Mobilität mit stark reduzierten CO_2 -Emissionen zu ermöglichen. Technische Verbesserungen an bestehenden Fahrzeugtechnologien werden wohl allein nicht ausreichen, um die CO_2 -Emissionen in erforderlichem Umfang zu mindern. Es werden daher weiterführende und ineinandergreifende Maßnahmen vorgeschlagen [UBA, 2010], welche die CO_2 -Emissionen im Verkehr verringern sollen. Neben den Maßnahmen Verkehrsvermeidung, Verkehrsverlagerung, Verkehrsoptimierung und ökonomische Maßnahmen, steht die Emissionsminderung selbst weiter im Vordergrund. Reifen mit reduziertem Rollwiderstand und Drucküberwachung [Schedel, 2002], Leichtlauföle [Autohaus, 2006], Gangwechselanzeige, Leichtbauweise, Biokraftstoffe und Hybridisierung [Pischinger et al., 2004] können bereits heute die CO_2 -Emissionen direkt und indirekt reduzieren.

Zukünftig können alternative Antriebskonzepte dazu beitragen die CO_2 -Emissionen im Verkehrswesen zu senken. Vielversprechend erscheint die Elektromobilität. Mit Elektrizität angetriebene Elektromotoren können eine annähernd klimaneutrale Mobilität ermöglichen. Die Bedingung hierfür ist, dass die elektrische Energie aus regenerativen Energiequellen stammt. Für zukünftige Fahrzeuganwendungen werden derzeit zwei Technologien eines elektrisch angetriebenen Fahrzeuges fokussiert: Zum einen ist dies der batterieelektrische Antrieb und zum anderen der Antrieb mit der Brennstoffzellentechnologie. Beide Technologien versorgen einen Elektromotor mit Energie. Der batterieelektrische Antrieb beinhaltet eine Batterie als Energiespeicher, wogegen die Brennstoffzellentechnologie bevorzugt gasförmigen Wasserstoff als

Energiespeicher nutzt. Die Speicherkapazität heute kommerziell verfügbarer Batterien für Fahrzeuganwendungen ist noch zu gering, um mit einer Aufladung weite Entfernungen zurücklegen zu können. Brennstoffzellenantriebe zeichnen sich bereits heute durch akzeptable Reichweiten aus und könnten zukünftig zur Elektrifizierung der Langstreckenmobilität beitragen.

Auf Basis der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) erfolgte bei der Volkswagen AG in den vergangenen Jahren der Aufbau verschiedener Prototypen:

- 2000 – VW Bora, HyMotion1
- 2001 – VW Bora, HyPower
- 2004 – VW Touran, HyMotion2
- 2008 – VW Tiguan, Caddy Maxi und Audi Q5, HyMotion3

Das aktuelle Brennstoffzellenversuchsfahrzeug der Volkswagen AG ist der VW HyMotion3 auf Basis des Caddy Maxi. Die Karosserie und der Antriebsstrang dieses Versuchsträgers sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.



Abbildung 1: VW Caddy Maxi HyMotion3

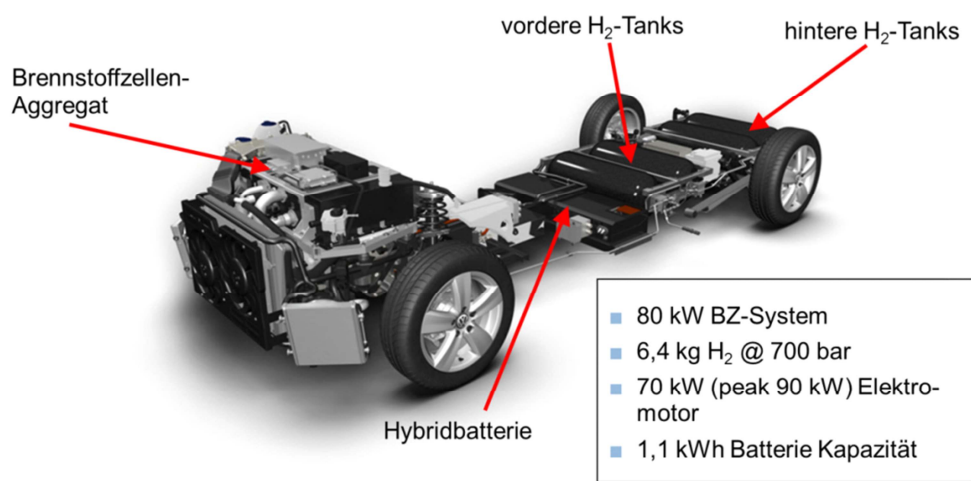


Abbildung 2: VW Caddy Maxi HyMotion3, Antriebsstrang

Die Reichweite des Fahrzeuges liegt im neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) bei etwa 450 km und damit knapp unter den Anforderungen für eine Fertigung in Groß-

serie. In der Gesamtbetrachtung sind die Fahrleistungen mit denen durchschnittlicher Personenwagen zu vergleichen.

Eine Vielzahl von Automobilherstellern testet bereits die Alltagstauglichkeit von mit Brennstoffzellen angetriebenen Fahrzeugen. Daimler und Honda haben die Serienreife der Brennstoffzellentechnologie bereits bestätigt [Honda, 2012] [Daimler 2012]. Ein Hemmnis zur Markteinführung stellen allerdings noch die erhöhten Kosten von Brennstoffzellenfahrzeugen dar.

In der Forschung und Entwicklung besteht noch weitreichendes Potential, Brennstoffzellenaggregate zum Antrieb von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Lebensdauer, Zuverlässigkeit, Reichweite, Leistungsdichte und Packungsdichte zu optimieren. Für eine Betrachtung der Lebensdauer steht vorwiegend die Brennstoffzelle selbst im Fokus. Hier gilt es die Alterung einzuschränken, so dass die Anforderungen an einen automobilen Einsatz erfüllt werden können. Die Reichweite der Brennstoffzellenfahrzeuge kann durch einen geringeren Verbrauch erhöht werden. Hierfür ist es notwendig, die Masse eines Brennstoffzellenantriebs zu reduzieren und den Wirkungsgrad des Brennstoffzellenaggregates zu steigern.

Der Wirkungsgrad eines PEM-Brennstoffzellenaggregates ist unter anderem maßgeblich von dessen Wasserhaushalt abhängig. Um den Wirkungsgrad zukünftiger Brennstoffzellenaggregate zu steigern, wird im Rahmen dieser Arbeit der Wasserhaushalt eines PEM-Brennstoffzellenaggregates diskutiert. Der Fokus wird hierbei auf die Befeuchtung der zugeführten Betriebsgase - Luft und Wasserstoff - gerichtet. Eine neue Methode zur Befeuchtung der Betriebsgase wird beschrieben und auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht. Dabei handelt es sich um eine Gasbefeuchtung, welche im Inneren der Brennstoffzellen stattfindet, die Zellinterne Befeuchtung.

Die Ziele dieser Arbeit sind wie folgt definiert:

- Ermittlung des Betriebsverhaltens einer PEM-Brennstoffzelle hinsichtlich variierender relativer Gasfeuchten der zugeführten Betriebsgase
- Entwicklung einer Methodik zur analytischen Berechnung der Wasserübertragungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung
- Experimentelle Untersuchung zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit einer PEM-Brennstoffzelle mit Zellinterner Befeuchtung

Nachfolgend werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Brennstoffzelle und des Brennstoffzellenaggregates beschrieben. Der Aufbau und die Funktion einer Brennstoffzelle sowie die notwendige Peripherie eines Brennstoffzellenaggregates werden dargestellt.

In Kapitel 3 wird der Stand der Technik hinsichtlich der Gasbefeuchtung aufgezeigt. Die Gasbefeuchtung von Brennstoffzellen wird in die drei Bereiche externe Befeuchtung, integrierte Befeuchtung und interne Befeuchtung gegliedert.

Das Kapitel 4 befasst sich mit der Thermodynamik und der Elektrochemie von Brennstoffzellen. Die Zellspannung der Brennstoffzelle sowie die im Betrieb auftretenden

Verluste werden theoretisch und in Abhängigkeit der relativen Gasfeuchten hergeleitet und diskutiert.

Der Wasserhaushalt der Brennstoffzelle wird in Kapitel 5 ausführlich betrachtet. Es wird gezeigt, welche Einflussgrößen auf den Wasserhaushalt wirken und inwieweit die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle einen ausgewogenen Wasserhaushalt bedingt.

Das Betriebsverhalten der innerhalb dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzelle ist nicht bekannt. Daher befasst sich Kapitel 6 mit grundlegenden experimentellen Untersuchungen hinsichtlich des Betriebsverhaltens der verwendeten Brennstoffzelle. Im Speziellen werden hier die Auswirkungen der relativen Gasfeuchten auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle untersucht.

In Kapitel 7 wird ein analytisches Modell eines Stoffübertragers erstellt. Dieses Modell soll für eine analytische Berechnung von Gasbefeuchtungsapparaturen dienlich sein. Es wird gezeigt, dass die Stoffübertragung neben der Theorie auch praktisch in Analogie zur Wärmeübertragung steht.

Erstmals in der Theorie hergeleitet und praktisch bewiesen wird, dass eine mit zwei Stoffströmen gespeiste Stoffübertragungsapparatur eine identisch funktionale Betriebscharakteristik analog zu einem Wärmeübertrager aufzeigen kann.

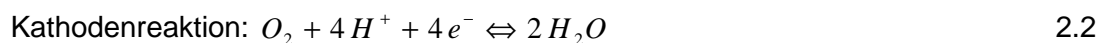
Die Zellinterne Befeuchtung wird in Kapitel 8 sowohl theoretisch diskutiert als auch experimentell untersucht. Bekannte Risiken und Chancen dieser Art der Gasbefeuchtung werden aufgezeigt und analysiert. Da die Zellinterne Befeuchtung lokal im Inneren einer Brennstoffzelle implementiert ist, können zur Ermittlung der Gasbefeuchtung keine bekannten Sensoren zum Einsatz kommen. Hier findet das Stoffübertragungsmodell aus Kapitel 7 Verwendung. Aufbauend auf dem Modell eines Stoffübertragers wird eine Methodik zur analytischen Berechnung der Wasser-Übertragungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung erarbeitet. Das Stoffübertragungsmodell wird unter den Gegebenheiten der Zellinternen Befeuchtung validiert und anschließend für eine Sensitivitätsanalyse, hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung, verwendet. Abschließend wird die Zellinterne Befeuchtung experimentell mit einer Labor-Brennstoffzelle untersucht. Es wird gezeigt, dass durch eine Zellinterne Befeuchtung eine deutliche Leistungssteigerung von Brennstoffzellenaggregaten erreicht werden kann.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau der PEM-Brennstoffzelle

Der Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 3 schematisch gezeigt. Jeweils in einem separaten Flussfeld durchfließen die Betriebsgase, Wasserstoff auf der Anodenseite und Sauerstoff auf der Kathodenseite, die Brennstoffzelle. Von dort aus strömen die Gase durch eine Gasdiffusionsschicht (GDL, engl. gas diffusion layer) in Richtung Membran-Elektroden-Einheit (MEA, engl. membrane electrode assembly). Die GDL besteht aus einem porösen Kohlenstofffasergewebe oder -papier. Die MEA setzt sich aus den Elektroden und einer Elektrolytmembran zusammen. Die Membran ist leitfähig für Protonen, nicht aber für Elektronen. Daher findet auch der Begriff Protonenaustauschmembran Verwendung. Als Materialien für die Membran werden beispielsweise die Ionomere *Nafion* von der Firma DuPont, *GoreSelect* von der Firma Gore oder vergleichbare Materialien anderer Hersteller eingesetzt. Auf der Protonenaustauschmembran sind beidseitig Elektroden aufgebracht, die Anodenelektrode und die Kathodenelektrode. Beide Elektroden bestehen jeweils aus einer porösen Schicht Elektrolytmaterial und einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial, beispielsweise Kohlenstoff. Der Kohlenstoff dient als elektrisch leitfähiger Katalysatorträger. Als Katalysator findet derzeit vornehmlich Platin Einsatz, das in nanoskaligen Partikeln aufgetragen wird.

In den Elektroden finden mehrere parallele und aufeinanderfolgende elektrochemische Reaktionen statt [Zhang, 2008]. Für die Funktionsweise von PEM-Brennstoffzellen sind die folgenden Vorgänge charakteristisch: In der Anodenelektrode wird Wasserstoff katalytisch in Protonen und Elektronen zersetzt, Gleichung 2.1. Die Elektronen gelangen über einen äußeren Stromkreis zur Kathodenelektrode. Während dieses Prozesses können die Elektronen in einem Verbraucher elektrische Arbeit verrichten. Die entstehenden Protonen hingegen werden aufgrund eines Konzentrationsunterschiedes durch die Membran transportiert [Barrow, 1984] [Kreuer, 2004] und reagieren in der Kathodenelektrode mit dem dort vorhandenen Sauerstoff und den Elektronen zu Wasser, Gleichung 2.2.



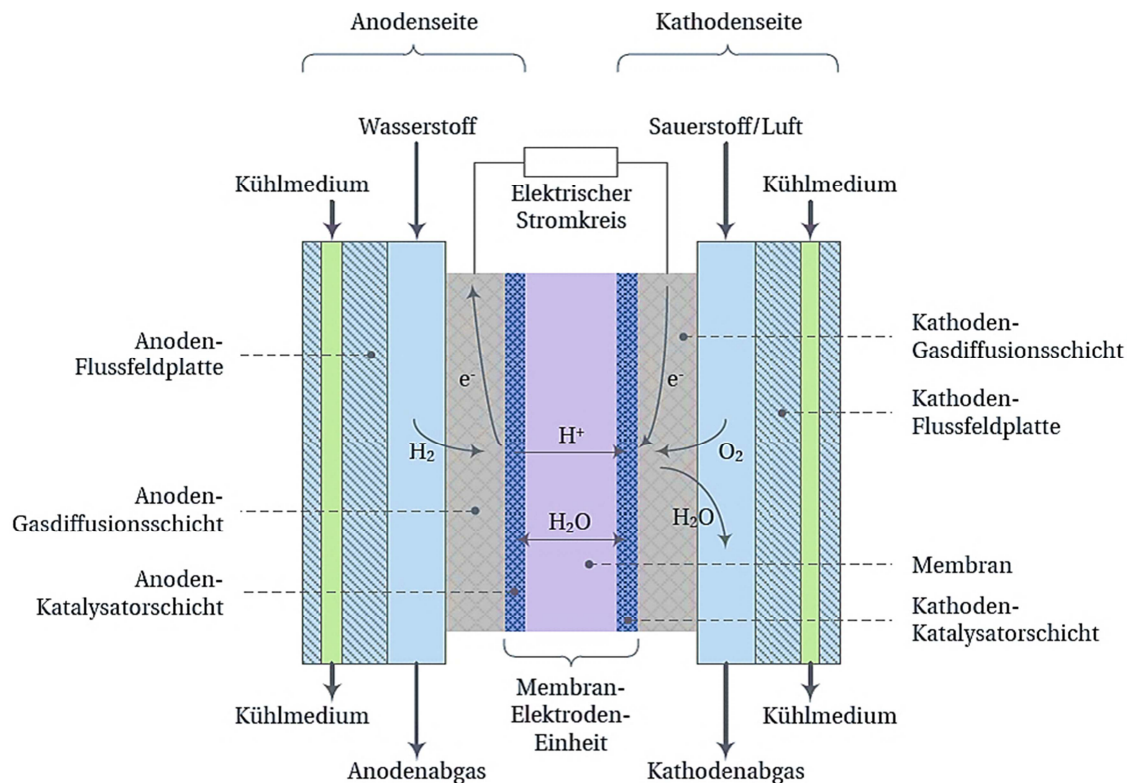


Abbildung 3: Aufbau der PEM-Brennstoffzelle

Neben der Katalyse bilden die Elektroden-schichten eine Dreiphasengrenze¹ zwischen den Reaktanden Sauerstoff (O_2) für die Kathode und Wasserstoff (H_2) für die Anode, dem Elektrolyt (ff. Ionomer) und den Elektronenleitern (Kohlenstoff) aus, siehe Abbildung 4.

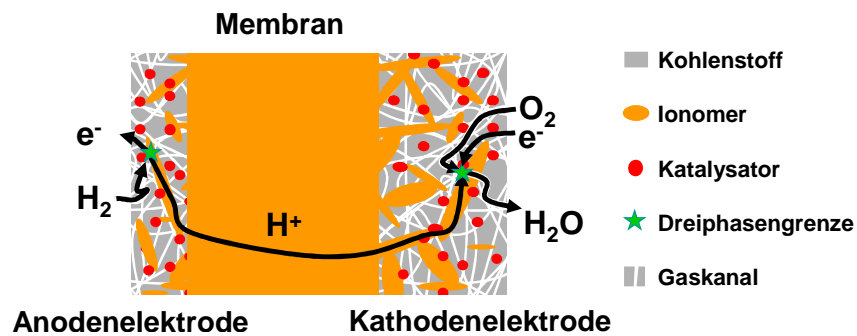


Abbildung 4: Mögliche Wegstrecke eines Protons von einer anodenseitigen zu einer kathodenseitigen Dreiphasengrenze

Weiterführende detaillierte Informationen über die Funktionsweise von Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzellen sind in verschiedenen Lehrbüchern z. B. [O'Hayre et al., 2006], [Zhang, 2008] oder in den Handbüchern [Vielstich et al., 2009] und [Stolten, 2010] zu finden.

Eine reale PEM-Brennstoffzelle kann in einem Spannungsbereich von etwa 1,1...0 V betrieben werden. Um eine größere Spannung zu erhalten, werden einzelne Brenn-

¹ Die Dreiphasengrenze ist der Bereich, an dem die chemischen Reaktionen stattfinden. Elektronen, Wasserstoffprotonen und das Gas (Wasserstoff oder Sauerstoff) treffen dort aufeinander.

stoffzellen in Reihe geschaltet. Die Reihenschaltung einzelner Brennstoffzellen ist allgemein als Brennstoffzellenstapel definiert.

Bei der Konstruktion von Brennstoffzellen sind im Wesentlichen die verwendete Geometrie der Flussfeldplatte und die Strömungsführung der zugeführten Gase von Bedeutung. Die Flussfeldplatten, welche die Gase über die Elektroden der Brennstoffzelle leiten, können in verschiedene Geometrietypen unterteilt werden. Beispielfhaft seien hier das Parallel- und das Mäanderflussfeld beschrieben, vgl. Abbildung 5. Ein Mäanderflussfeld kann gegenüber einem Parallelfussfeld den Vorteil einer gleichmäßigeren Gasverteilung bieten. Bei gleicher Kontur der Strömungskanäle führt dagegen ein Parallelfussfeld aufgrund geringerer Änderungen der Strömungsrichtung zu geringeren Druckverlusten. Für ein Brennstoffzellenaggregat bedeutet die Auswahl eines Parallelfussfeldes somit eine geringere parasitäre Leistungsaufnahme des Luftverdichters, vgl. Kapitel 2.2.2.

Das Ein- und Ausströmen der Betriebsgase in die Flussfeldplatten geschieht über eine Gasverteilungsstruktur, die der gleichmäßigen Strömungsverteilung innerhalb der Zelle dient, vgl. Abbildung 5.

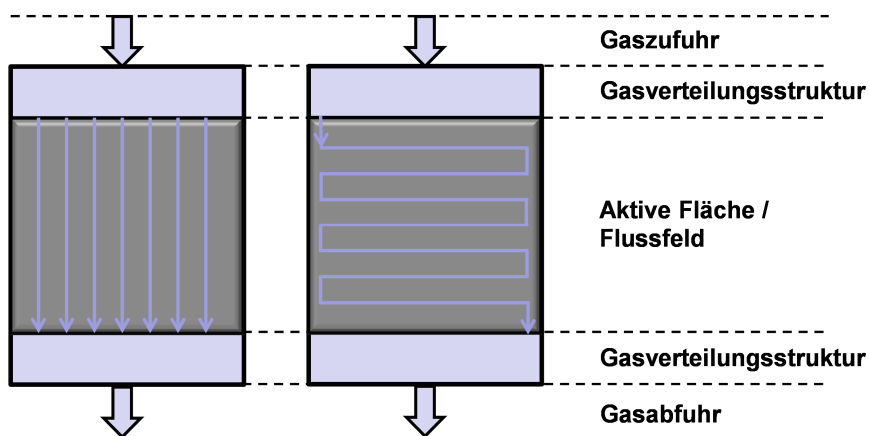


Abbildung 5: Flussfeldgeometrie Parallel- und Mäanderflussfeld

Im Falle einer einzelnen Brennstoffzelle werden die Flussfeldplatten als Unipolarplatten bezeichnet. Unipolarplatten besitzen jeweils ein Potential, 0 V an der anodenseitigen Unipolarplatte und das Potential der Zellspannung an der kathodenseitigen Unipolarplatte. Im Falle eines Brennstoffzellenstapels liegen die Anodenelektrode einer Zelle und die Kathodenelektrode einer benachbarten Zelle auf einer einzigen Flussfeldplatte. Diese Platte hat je ein Flussfeld für die Wasserstoffführung und die Luftführung. Aufgrund der sich ergebenden Potentiale, werden die Flussfeldplatten innerhalb eines Brennstoffzellenstapels als Bipolarplatten bezeichnet.

Die Zuführung der Betriebsgase innerhalb der Unipolar- und Bipolarplatten kann in drei Kategorien unterschieden werden: Den Gegenstrombetrieb, den Gleichstrombetrieb und den Kreuzstrombetrieb, vgl. Abbildung 6.

Der Gegenstrombetrieb beschreibt das Vorbeiführen der Betriebsgase an den Elektroden in entgegengesetzter Richtung zueinander. Der Bereich der Elektroden wird als

aktive Fläche bezeichnet. Im Gleichstrombetrieb strömen Wasserstoff und Luft in die gleiche Richtung über die aktive Fläche. Im Kreuzstrom werden die Gase vorwiegend in einem 90° Winkel relativ zueinander an der aktiven Fläche vorbeigeführt.

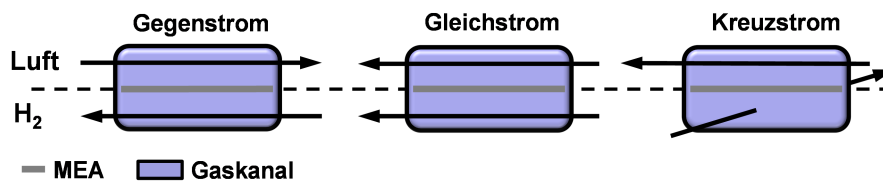


Abbildung 6: Gaszuführung Betriebsweise

Für den Betrieb einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstapels in einem Brennstoffzellenaggregat für Kraftfahrzeuge, werden weitere Peripheriekomponenten zur Gasversorgung, Energiewandlung sowie zum Wärme- und Wassermanagement benötigt.

2.2 Das Brennstoffzellenaggregat

Ein Brennstoffzellenaggregat besteht grundlegend aus einem Brennstoffzellenstapel und einer für dessen Betrieb nötigen Peripherie. Die Peripherie beinhaltet die Kühlung, die Sauerstoffversorgung sowie die Wasserstoffversorgung der Brennstoffzelle. Die Sauerstoffversorgung des Brennstoffzellenaggregates kann mit geringem Aufwand durch die Zufuhr von Luft erfolgen. Die Wasserstoffversorgung erfolgt aus einem Speicher. Abbildung 7 zeigt ein Brennstoffzellenaggregat und dessen periphere Komponenten, wie sie beispielsweise in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen.

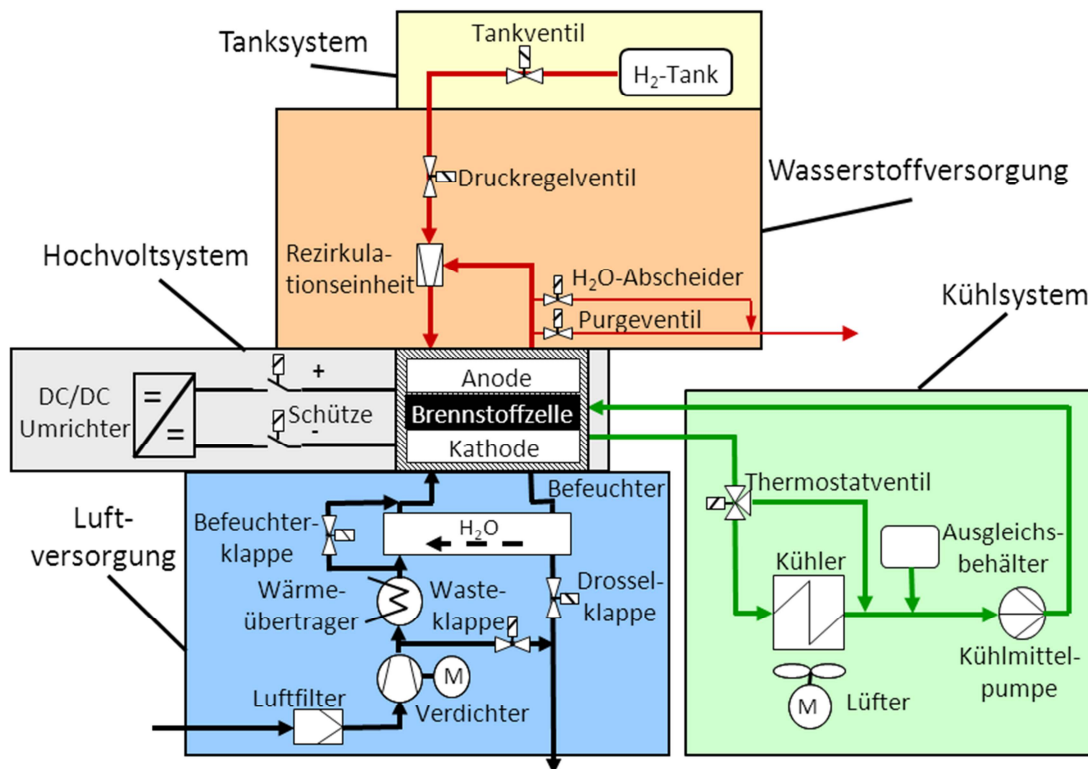


Abbildung 7: Möglicher Aufbau eines Brennstoffzellenaggregats

2.2.1 H₂-Rückführung

Der Energieträger Wasserstoff kann an Bord eines Fahrzeuges gasförmig in einem Drucktank von bis zu 700 bar gespeichert werden. Mit einem Druckminderer wird der Wasserstoff auf einen definierten Vordruck reduziert. Ein Druckregler stellt den Wasserstoffdruck am Eintritt des Brennstoffzellenstapels ein. Die Gaszufuhr für Brennstoffzellenstapel erfolgt meist überstöchiometrisch, um eine Unterversorgung der Brennstoffzelle zu vermeiden. Die überstöchiometrische Wasserstoffzufuhr wird mit dem Wasserstoffverhältnis λ_{H_2} beschrieben. Ein Wasserstoffverhältnis $\lambda_{H_2} = 1$ bedeutet, dass der Brennstoffzelle so viel Wasserstoff zugeführt wird, wie die Brennstoffzelle verbraucht. Bei $\lambda_{H_2} > 1$ wird der nicht umgesetzte Wasserstoff (beispielsweise durch eine Strahlpumpe) zurück zum Eintritt des Brennstoffzellenstapels angesaugt und mit dem nachströmenden Wasserstoff aus dem Speicher vermischt [Schwarz 2011]. Während des Betriebes kann flüssiges Wasser aus dem Brennstoffzellenstapel in das Anodenabgas gelangen. Dieses Wasser wird in einem Wasserabscheider aufgefangen und mit einem füllstandgeregelten Ventil über die Abgasstrecke in die Umgebung abgeschieden. Wird die Brennstoffzelle mit Luft betrieben, kann Stickstoff von der Kathodenseite aus diffusiv durch die Membran strömen und sich innerhalb der H₂-Rückführung anreichern. Auftretender Stickstoff innerhalb der H₂-Rückführung reduziert die H₂-Konzentration an der Anodenelektrode und kann eine Reduktion des Brennstoffzellen-Wirkungsgrades zur Folge haben. Das geregelte Purgeventil (*engl. purge: spülen*) wird verwendet, um den Stickstoffgehalt in der Wasserstoffversorgung gering zu halten. Mittels eines Wasserstoffsensors, positioniert am Austritt des Brennstoffzellenstapels, wird die Wasserstoffkonzentration gemessen. Ist die Wasserstoffkonzentration zu gering, wird das Purgeventil geöffnet und das austretende stickstoffhaltige Gasgemisch in das Abgas abgelassen. Zum Schutz des Brennstoffzellenaggregates vor Überdruck ist ein Druckablassventil verbaut, welches beispielsweise im Fehlerfall öffnet und den Wasserstoff in die Umgebung entlässt, sobald der maximal zulässige Druck in der H₂-Rückführung überschritten wird.

2.2.2 Luftversorgung

Die der Brennstoffzelle zugeführte Luft wird aus der Umgebung durch einen Luftverdichter angesaugt und in einem Luftfilter gefiltert. Die Zufuhr der Luft erfolgt überstöchiometrisch. Die überstöchiometrische Luftzufuhr wird mit dem Luftverhältnis λ_{Luft} beschrieben. Ein Luftverhältnis $\lambda_{Luft} = 1$ bedeutet, dass der Brennstoffzelle so viel Luftsauerstoff zugeführt wird, wie die Brennstoffzelle verbraucht. Die gereinigte Luft wird dem Brennstoffzellenstapel komprimiert zugeführt [Schönfelder, 2007]. Meist wird im automobilen Bereich ein Turboradialverdichter eingesetzt. Diese Bauart zeichnet sich durch einen hohen Wirkungsgrad, ein ausreichendes Druckverhältnis und ein geringes Bauvolumen aus. In dem nachgeschalteten Wärmeübertrager wird der durch die Verdichtung erwärmte Luftmassenstrom abgekühlt. Vor Eintritt in den Brennstoffzellenstapel wird die komprimierte und erwärmte Luft durch einen Befeuchter geleitet.

Dieser befeuchtet die Luft, indem luftseitig anfallendes Produktwasser gasförmig von der Abluft des Brennstoffzellenstapels aufgenommen und auf die Zuluft des Brennstoffzellenstapels übertragen wird.

Aufgrund der Minstdrehzahl des Turboverdichters und des daraus resultierenden Mindestluftmassenstroms kann im kleinen Leistungsbereich des Brennstoffzellenaggregates ein Anteil des Luftmassenstroms über eine Drosselklappe (Wastegate) an dem Brennstoffzellenstapel vorbei geleitet werden. Wenn der vollständige Luftmassenstrom durch den Stapel geleitet würde, könnte dies zur Austrocknung des Brennstoffzellenstapels führen, da der Luftmassenstrom nicht ausreichend befeuchtet würde. Der kathodenseitige Betriebsdruck des Brennstoffzellenaggregates wird mit einer Drosselklappe, am Austritt des Brennstoffzellenstapels, geregelt.

2.2.3 Kühlsystem

Für die Einhaltung einer festgelegten Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels muss die Wärme, die aufgrund der exothermen elektrochemischen Reaktion entsteht, abgeführt werden [Berger, 2009]. Bei hohen Brennstoffzellenleistungen muss bis zu 50 % der chemisch gebundenen Energie im Wasserstoff als Abwärme abgeführt werden. Hierbei werden nur etwa 5 bis 10 % der Abwärme über das Abgas abgeführt. Der Rest der Wärme muss über das Fahrzeug-Kühlsystem an die Umgebung abgegeben werden. Zum Vergleich: Ein gewöhnlicher Verbrennungsmotor trägt bis zu 60 % der entstehenden Wärme über das Abgas aus. Der erforderliche Fahrzeugkühler bei Brennstoffzellenfahrzeugen ist dementsprechend größer als bei mit Verbrennungsmotoren betriebenen Fahrzeugen.

3 Stand der Technik

Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen benötigen für einen effizienten Betrieb einen ausgeglichenen Wasserhaushalt [Springer et al., 1991]. Der Wasserhaushalt wird maßgeblich über die relative Gasfeuchte der Betriebsgase beeinflusst. Der aus dem Brennstoffzellenstapel austretende Wasserstoff ist mit Wasser angereichert, welches im Inneren des Brennstoffzellenstapels als Produktwasser von der Kathoden- zur Anodenseite diffusiv durch die MEA übertritt. Brennstoffzellenaggregate zum Antrieb von Kraftfahrzeugen sind so aufgebaut, dass der aus dem Brennstoffzellenstapel austretende und nicht verbrauchte Wasserstoff mit dem aus dem Tank entnommenem Wasserstoff vermischt wird, vgl. Abbildung 7. Dies wird allgemein als Rezirkulation bezeichnet [Schwarz, 2011]. Hierdurch verfügt der wasserstoffseitig in den Brennstoffzellenstapel eintretende Gasstrom bereits über einen bestimmten Wasseranteil.

Die aus dem Brennstoffzellenstapel austretende Luft trägt größtenteils das im Betrieb entstehende Produktwasser aus. Der luftseitige Produktwasseraustrag ist prinzipiell in Abbildung 8 gezeigt.

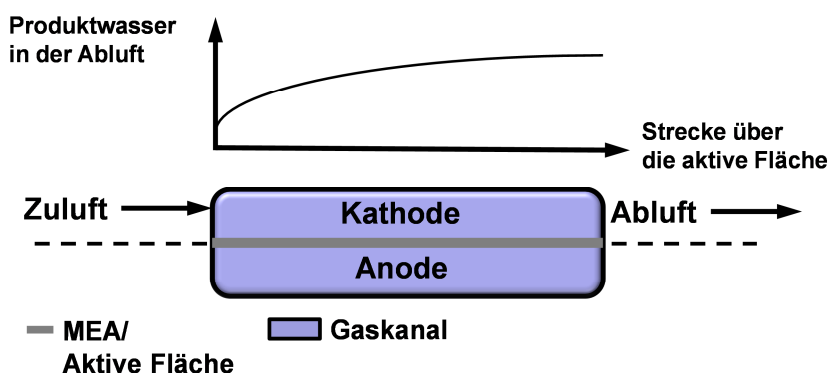


Abbildung 8: PEM-Brennstoffzelle, Produktwasser in der Abluft

Mit einer Stoffübertragungsapparatur in Form eines Gas/Gas-Befeuchters kann das Wasser der Abluft auf die Zuluft übertragen werden. Der Wasserhaushalt eines Brennstoffzellenaggregates wird meist allein mit einer geregelten oder gesteuerten Befeuchtung der Zuluft realisiert. Eine zusätzliche Befeuchtung von Wasserstoff kann sich abhängig von der Betriebsweise positiv auswirken, vergrößert jedoch die Systemkomplexität.

Mit einer Befeuchtung der Zuluft wird eine Brennstoffzelle indirekt befeuchtet. Die Zuluft kann bei einer bestehenden Temperatur einen begrenzten Anteil an Wasser aufnehmen [Reid, 1987]. Üblicherweise wird das Zusammenspiel zwischen Luftmassenstrom, Gastemperatur und Stromstärke so eingestellt, dass der Wasserhaushalt der Membran möglichst konstant bleibt. Nur so ist gewährleistet, dass die Protonenleitfähigkeit der Membran erhalten bleibt.

Ohne externe Befeuchtung der Luft beginnt die MEA bei Zelltemperaturen ab ca. 60 °C kathodenseitig auszutrocknen. Ausschlaggebend dafür ist die Zuluft, die die Kathoden-

elektrode bei Temperaturen über 60 °C schneller trocknet, als Produktwasser durch die elektrochemische Reaktion nachgeliefert werden kann.

Wird in einem Fahrzeug kein zusätzlicher Wassertank zur Befeuchtung der Gase mitgeführt, so bleibt unabhängig von der Art und Weise nur die Möglichkeit, den Brennstoffzellenstapel und die Betriebsgase durch eine Rückführung des Produktwassers zu befeuchten. Für die Befeuchtung müssen weitere Komponenten vorgesehen werden, welche Wasser von den aus der Brennstoffzelle ausströmenden Gase auf die in die Brennstoffzelle einströmenden Gase übertragen können. Diese Komponenten können allgemein in drei Bereiche gegliedert werden: die externe, die integrierte und die interne Befeuchtung. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die örtliche Positionierung der Befeuchtungskomponenten relativ zum Brennstoffzellenstapel.

3.1 Externe Befeuchtung

Bei der Externen Luftbefeuchtung wird die Zuluft in einer separaten Befeuchtungskomponente, dem Befeuchter, mit Wasser aus der Abluft befeuchtet. Die aus dem Befeuchter austretende befeuchtete Luft wird dem Brennstoffzellenstapel zugeführt, vgl. Abbildung 9. Bevorzugt werden in einem Befeuchter Membranen oder Hohlfasern als wasserübertragende Materialien eingesetzt.

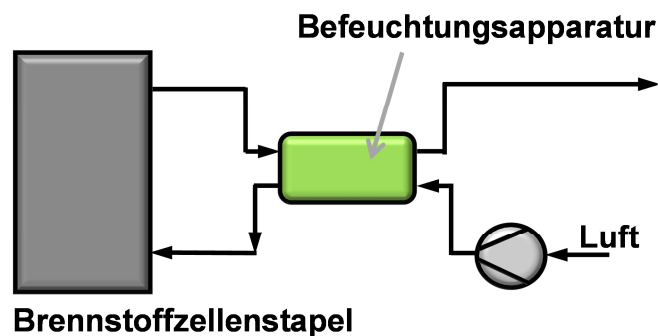
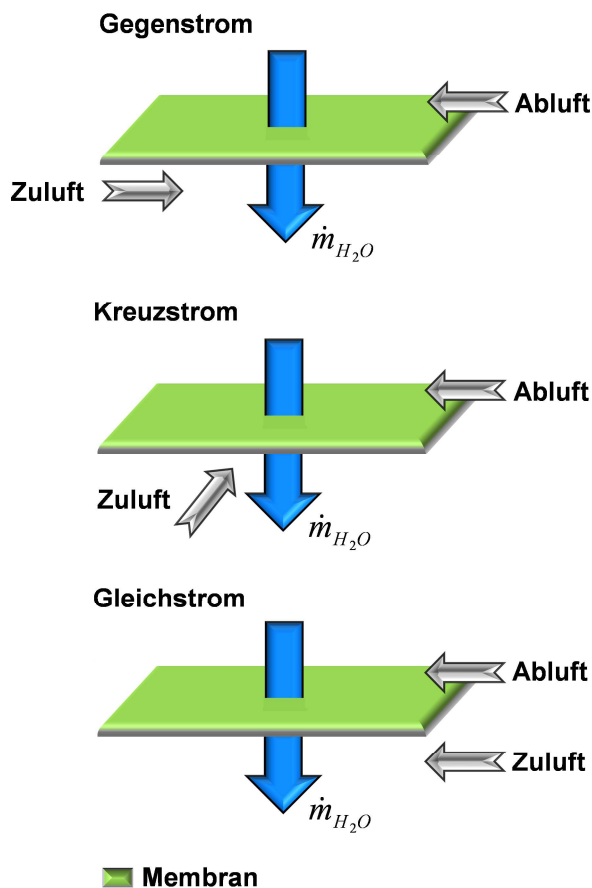


Abbildung 9: Externe Befeuchtung

Für Membranbefeuchter werden hydrophile Polymermembranen verwendet, welche wie die Protonenaustauschmembran der PEM-Brennstoffzelle aus einem sulfonierten Polymer hergestellt werden. Die feuchte Abluft wird auf einer Seite der Membran entlang geführt und gibt das enthaltene Wasser an den auf der gegenüberliegenden Seite der Membran geführten trockeneren

Zuluftstrom ab. Befeuchter können in der Strömungsführung der Gase unterschieden werden. Hier zu nennen sind die Strömungsführungen Gleichstrom-, Gegenstrom- und Kreuzstromführung, vgl. Abbildung 10.

Die Externe Befeuchtung hat Nachteile bzgl. der Befeuchtungsdynamik. Der Befeuchter ist abseits des Brennstoffzellenstapels im Brennstoffzellenaggregat verbaut und durch eine Verrohrung an den Brennstoffzellenstapel angekoppelt. Hierdurch entstehen zwei zusätzliche Volumina, welche von der befeuchteten Zuluft und der Brennstoffzellenabluft durchströmt werden müssen.



Die Durchströmung der zusätzlichen Verrohrung benötigt Zeit. Es ist davon auszugehen, dass die Befeuchtung der Zuluft unter isothermen Bedingungen mit vom Wassergehalt der Abluft abhängig ist. Der Wassergehalt der Abluft ist wiederum von dem zur Verfügung stehenden Produktwasser abhängig. Je größer die Leistungsabgabe des Brennstoffzellenstapels, desto mehr Zuluft muss befeuchtet werden und desto mehr Produktwasser wird von der Abluft aus dem Brennstoffzellenstapel ausgetragen und kann auf die Zuluft übertragen werden. Ist das Wasser der Abluft mittels des Befeuchters auf die Zuluft übertragen worden, so muss die Strecke durch die Verrohrung hin zum Brennstoffzellenstapel zurückgelegt werden.

Abbildung 10: Externer Befeuchter, Strömungsführung der Gase

3.2 Integrierte Befeuchtung

Die Integrierte Befeuchtung ist durch die Einbindung des Befeuchters in die Konstruktion des Brennstoffzellenstapels gekennzeichnet, vgl. Abbildung 11.

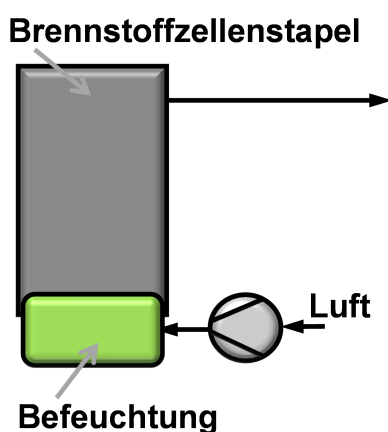


Abbildung 11: Integrierte Befeuchtung

Der Vorteil der Integrierten Befeuchtung liegt in der Verkürzung der Wege zwischen dem Brennstoffzellenstapel und dem Befeuchter, was die Dynamik hinsichtlich der Befeuchtung erhöht. Die Abluft erreicht den Befeuchter rascher und die befeuchtete Zuluft gelangt schneller zum Brennstoffzellenstapel. Aufgrund der Schichtung des Brennstoffzellenstapels werden bei den Integrierten Befeuchtern vorzugsweise Befeuchtungsmembranen verwendet. Weitere Vorteile der Integrierten Befeuchtung sind eine geometrisch ähnliche

Konstruktion von Befeuchter und Brennstoffzellenstapel sowie geringe Wärmeverluste bedingt durch kurze Strömungswege.

3.3 Interne Befeuchtung

Die zuvor beschriebene Integrierte Befeuchtung ist durch die konstruktive Einbindung einer Befeuchtungskomponente in den Brennstoffzellenstapel charakterisiert. Der Befeuchter bleibt hierbei eine eigenständige Komponente.

Die Interne Befeuchtung ist eine Art der Befeuchtung, welche funktional und konstruktiv direkt in das Zelldesign der Brennstoffzelle mit einbezogen wird. Der Brennstoffzellenstapel und der Befeuchter sind hierbei eine einzige Komponente, siehe Abbildung 12.

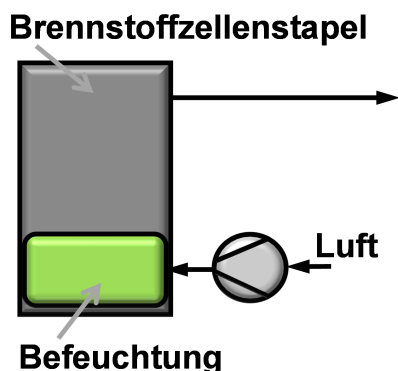


Abbildung 12: Interne Befeuchtung

Die Zellinterne Befeuchtung sowie die Pervaporationsbefeuchtung gehören zum aktuellen Stand der Technik. Konstruktive Umsetzungen sind gegenwärtig nur vereinzelt in der Literatur zu finden². Bei der Pervaporationsbefeuchtung wird in den Gaszuführungskanälen des Brennstoffzellenstapels Wasser zerstäubt. Dies kann beispielsweise mit einer Wasserzuführung geschehen, welche mit Piezoaktoren bestückt ist. Die Siemens AG veröffentlichte

im Jahre 1999 das Patent DE 19821766 C1, welches eine Umsetzungsmöglichkeit der internen Befeuchtung beschreibt. Die Idee hinter dieser Erfindung ist die Befeuchtung des Wasserstoffs oder der Luft mit Hilfe eines Flüssigkeitsverteilers, der nach dem Prinzip eines Tintenstrahldruckers funktioniert.

Bei der Zellinternen Befeuchtung wird die Membran-Elektroden-Einheit so konstruiert und dimensioniert, dass eine Befeuchtung der Betriebsgase im Zellinneren stattfinden kann [Wang, 2008]. Die Befeuchtung kann über die wasserdurchlässige Protonenaustauschmembran selbst erfolgen. In Richtung der Gasströmung kann hierbei vor Eintritt in und nach Austritt aus der aktiven Fläche ein Bereich freiliegender Protonenaustauschmembran vorgehalten werden, welcher einen Wasseraustausch von feuchter Abluft zu trockenem Wasserstoff oder vom feuchten ausströmenden Wasserstoff zu trockener Zuluft zulassen kann.

In Kapitel 8 wird der Aufbau der Zellinterne Befeuchtung detailliert beschrieben. Die Zellinterne Befeuchtung ist ein alternatives Gas-Befeuchtungskonzept und mit dem Aufbau, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, bisher nicht untersucht.

² Siehe beispielsweise:

Patent: WO 97/33331: Brennstoffzelle mit interner Befeuchtung. Siemens AG, 1997.

Patent: DE 19821766: PEM-Brennstoffzellensystem mit Befeuchtung und/oder Kühlung mit flüssigem Medium, deren Verwendung sowie ein Verfahren zum Befeuchten und Kühlen eines solchen Systems. Siemens AG, 1998.

Patent: DE 10 2007 044 638: Interne Protonenaustauschmembranbefeuchtung und -kühlung mit Kraftfahrzeugkühlmittel. GM Global Technology Operations Inc., 2007.

4 Thermodynamik und Elektrochemie der PEM-Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle kann durch Zufuhr von Reaktanden eine Gesamtleistung P_{BZ} liefern. Diese Leistung setzt sich additiv aus Wärmeleistung \dot{Q} und elektrischer Leistung P_{el} zusammen,

$$P_{BZ} = P_{el} + \dot{Q} . \quad 4.1$$

Um die elektrische Leistung und die Wärmeleistung zu berechnen, kann die Brennstoffzelle als thermodynamisches System betrachtet werden, in dem die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion aus Gleichung 2.3 zunächst isotherm und isobar stattfindet.

Das thermodynamische Gleichgewicht eines Systems ist durch das Minimum der freien Enthalpie ΔG gegeben [Weigand et al., 2010],

$$\Delta G = \Delta U + p_{Umgebung} \cdot \Delta V - T_{Umgebung} \cdot \Delta S . \quad 4.2$$

Hierbei ist ΔU die Änderung der inneren Energie eines Systems, $p_{Umgebung}$ der Druck, ΔV das Volumen, $T_{Umgebung}$ die Temperatur und ΔS die Änderung der Entropie. Die Summe aus ΔU und $p \cdot \Delta V$ ist gleich der Änderung der Enthalpie ΔH . Gleichung 4.2 geht über in

$$\Delta G = \Delta H - T_{Umgebung} \cdot \Delta S . \quad 4.3$$

Die freie Enthalpie beschreibt die Differenz der Energiemenge, welche bei der chemischen Umwandlung von Reaktanden und Produkten frei oder benötigt wird. Das Produkt aus Temperatur und Entropie $T_{Umgebung} \cdot \Delta S$ ist der Teil der Enthalpie, welcher während der chemischen Reaktion innerhalb der Brennstoffzelle nicht in nutzbare Arbeit gewandelt werden kann und als Wärme auftritt. Die Enthalpie der Reaktion in einer Brennstoffzelle ΔH_{BZ} setzt sich zusammen aus:

$$\Delta H_{BZ} = \Delta G_{BZ} + T_{BZ} \cdot \Delta S_{BZ} \quad 4.4$$

ΔG_{BZ} ist der Anteil der Enthalpie, welcher innerhalb der Brennstoffzelle in nutzbare elektrische Arbeit $W_{el_BZ} = \int P_{el} \cdot dt$ gewandelt werden kann³. Mit Berücksichtigung der Stoffmenge n und der spezifischen Zustandsgrößen für die freie Enthalpie Δg_{BZ} und die Entropie Δs_{BZ} gilt:

³ Weiter sei an dieser Stelle angemerkt, dass Gleichung 4.4 ausschließlich den Anteil von ΔG beschreibt, welcher im Inneren der Brennstoffzelle bei T_{BZ} in nutzbare Arbeit gewandelt werden kann. Die gesamte Exergie bezieht sich auf Umgebungstemperatur $T_{Umgebung}$ und kann durch weitere Nutzung der entstehenden Wärme erhalten und in Arbeit gewandelt werden.

$$\Delta g_{BZ} \cdot n = \int P_{el} \cdot dt \quad 4.5$$

und

$$T_{BZ} \cdot \Delta S_{BZ} \cdot n = Q_{BZ} \quad 4.6$$

Für die Brennstoffzelle, betrieben mit Wasserstoff und Sauerstoff als Reaktanden, gilt



Die Änderung der Enthalpie ΔH sowie die Änderung der Entropie ΔS können für die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion aus den jeweiligen Anteilen der Reaktanden und des Produktes berechnet werden [Wedler, 1987],

$$\Delta H = \Delta H_{H_2O} - \Delta H_{H_2} - 0,5 \cdot \Delta H_{O_2} \quad 4.8$$

$$\Delta S = \Delta S_{H_2O} - \Delta S_{H_2} - 0,5 \cdot \Delta S_{O_2} \quad 4.9$$

Die spezifische Enthalpie Δh von flüssigem Wasser beträgt $-286,02 \frac{kJ}{mol}$ und ent-

spricht der Energiemenge, welche bei einer stöchiometrischen Reaktion, z.B. in Form einer vollständigen Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Standardbedingungen, frei wird. Fällt das Produkt Wasser - ff. Produktwasser - der chemischen

Reaktion gasförmig an, so beträgt die spezifische Enthalpie $-241,98 \frac{kJ}{mol}$. Die Enthalpie

für das Entstehen von flüssigem Produktwasser ist bei der Wasserstoffverbrennung als Brennwert des Wasserstoffs definiert. Die Enthalpie für das Entstehen gasförmigen Produktwassers ist als Heizwert des Wasserstoffs bekannt. Das negative Vorzeichen der Enthalpie beschreibt hierbei das Abführen an Energie, definiert als eine exotherme Reaktion. Ein positiver Wert würde ein Hinzufügen an Energie bedeuten und ist als eine endotherme Reaktion definiert. Chemische Elemente selbst, wie Wasserstoff und Sauerstoff, besitzen eine definierte spezifische Enthalpie von $0 \frac{kJ}{mol}$. [Weast, 1988]

Wird in einer kalorimetrischen Bombe unter Standardbedingungen⁴ ein stöchiometrisches Gemisch ausschließlich bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff verbrannt und die dabei frei werdende Energie vollständig abgeführt, so bleibt reines Produktwasser in flüssiger Phase über. Geschieht diese Verbrennung unter den gleichen Voraussetzungen, allerdings mit Luft anstatt reinem Sauerstoff, so fällt das Wasser teilweise in gasförmiger Phase an. Grund hierfür ist der gasförmige Stickstoffanteil der Luft, welcher idealerweise nicht an der Reaktion teilnimmt und anfallendes Produktwasser bis zum Sättigungsdampfdruck dieses Gemisches als Gas aufnehmen kann. Die Energie, die eine Brennstoffzelle liefern kann, hängt also auch davon ab, ob das Produktwasser in flüssiger oder in gasförmiger Phase anfällt. Bei einer Verbrennung

⁴ Standardbedingungen: $p = 1,013 \text{ bar}$, $T = 25^\circ \text{C}$

von 1 mol Wasserstoff beträgt die spezifische Enthalpie, mit der Voraussetzung, dass das Produktwasser in gasförmiger Phase anfällt,

$$\Delta h = \Delta h_{H_2O} - \Delta h_{H_2} - 0,5 \cdot \Delta h_{O_2} = (-241,98 - 0 - 0,5 \cdot 0) \frac{kJ}{mol} = -241,98 \frac{kJ}{mol} . \quad 4.10$$

Diese spezifische Enthalpie kann allerdings nicht vollständig in nutzbare Arbeit umgewandelt werden. Jede Form an Energiewandlung ist mit Verlusten behaftet und/oder begrenzt. Die Begrenzung ist durch die temperaturabhängige Entropie gegeben. Für Standardbedingungen sind die Entropien und Enthalpien der beschriebenen chemischen Reaktion in Tabelle 1 zusammengefasst.

	$\Delta h \text{ in } \frac{kJ}{mol}$	$\Delta s \text{ in } \frac{kJ}{mol \cdot K}$
Wasser <i>flüssig</i>	-286,02	0,06996
Wasser <i>gasförmig</i>	-241,98	0,18884
Wasserstoff	0	0,13066
Sauerstoff	0	0,20517

Tabelle 1: Enthalpien und Entropien für Reaktanten und Produkte unter Standardbedingungen, [Weast, 1988]

Bei jeglichen exothermen chemischen Reaktionen entsteht Entropie. Die Entropiezunahme beträgt bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff unter Anfallen gasförmigen Produktwassers

$$\begin{aligned} \Delta s &= \Delta s_{H_2O} - \Delta s_{H_2} - 0,5 \cdot \Delta s_{O_2} = (0,188 - 0,13 - 0,5 \cdot 0,205) \frac{kJ}{mol \cdot K} \\ &= -0,044 \frac{kJ}{mol \cdot K} . \end{aligned} \quad 4.11$$

Unter Standardbedingungen entspricht dies einem nicht in nutzbare Arbeit wandelbarem Anteil der spezifischen Enthalpie von

$$T \cdot \Delta s = 0,044 \cdot 297 \frac{kJ}{mol} = -13,188 \frac{kJ}{mol} . \quad 4.12$$

Aus den Gleichungen 4.3, 4.10 und 4.12 kann Δg berechnet werden. Für eine mit Luft betriebene Brennstoffzelle und in gasförmiger Phase anfallendes Produktwasser beträgt die spezifische freie Enthalpie

$$\Delta g = \Delta h - T \cdot \Delta s = [-241,98 - (-13,188)] \frac{kJ}{mol} = -228,79 \frac{kJ}{mol} . \quad 4.13$$

Für flüssig anfallendes Produktwasser beträgt die spezifische freie Enthalpie hingegen

$$\Delta g = \Delta h - T \cdot \Delta s = [-286,02 - 297 \cdot (-0,163)] \frac{kJ}{mol} = -237,52 \frac{kJ}{mol} . \quad 4.14$$

Die Polymerelektrolytmembran der Brennstoffzelle benötigt Wasser, welches die Protonenleitfähigkeit der Membran sicherstellt. Der Wasserbedarf der Membran wird später in Kapitel 5 beschrieben. Um die Membran nicht auszutrocknen, wird die Luft befeuchtet. Dies bedeutet, dass das durch die chemische Reaktion gebildete Produktwasser nur bis zur Sättigung der Luft als gasförmige Phase anfallen kann. Ist die Luft mit den innerhalb der Brennstoffzelle geltenden Umgebungsbedingungen mit Wasserdampf gesättigt, so kann weiteres Produktwasser in flüssiger Phase anfallen. Die spezifische freie Enthalpie Δg kann daher im Betrieb der Brennstoffzelle abhängig von der relativen Feuchte der zugeführten Luft φ_{Luft} sein:

$$\Delta g(\varphi_{Luft}) = \Delta h(\varphi_{Luft}) - T \cdot \Delta s(\varphi_{Luft}) \quad 4.15$$

$$\Delta g_{\min} = \Delta g(\varphi_{Luft} = 0\%) = -228,79 \frac{kJ}{mol} \quad 4.16$$

$$\Delta g_{\max} = \Delta g(\varphi_{Luft} \geq 100\%) = -237,52 \frac{kJ}{mol} \quad 4.17$$

Δg_{\min} und Δg_{\max} definieren den Bereich an freier Enthalpie in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte.

Die nutzbare Arbeit der Brennstoffzelle ist die elektrische Arbeit W_{el_BZ} . Diese ist definiert als das Produkt aus der übertragenen Ladung q und dem Potential U ,

$$W_{el_BZ} = q \cdot U \quad 4.18$$

Der Ladungstransport pro 1 mol umgesetzten Wasserstoff beträgt

$$q = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{e^-} = n \cdot F \quad 4.19$$

wobei

n = Anzahl der Elektronen (hier pro H_2 -Molekül)

N_{Avg} = Avogadro Konstante: $6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$

q_{e^-} = Ladung eines Elektrons $1,602 \cdot 10^{-19} C$

F = Faraday Konstante: $96485 \frac{C}{mol}$

sind [Wedler, 1987].

Gleichung 4.19 in Gleichung 4.18 eingesetzt ergibt

$$W_{el_BZ} = n \cdot F \cdot U \quad 4.20$$

Die maximal nutzbare elektrische Arbeit ist gleich der freien Enthalpie,

$$W_{el_BZ} = -\Delta G. \quad 4.21$$

Aus den Gleichungen 4.20 und 4.21 folgt

$$n \cdot F \cdot U = -\Delta G. \quad 4.22$$

Bis auf das Potential U sind alle Größen dieser Gleichung bekannt. Das Potential kann durch Umstellen von Gleichung 4.22 berechnet werden. Es folgt,

$$U = U_{th} = \frac{-\Delta G}{n \cdot F}. \quad 4.23$$

U ist hierbei die theoretisch mögliche Zellspannung unter Standardbedingungen der Brennstoffzelle und wird nachfolgend als U_{th} gekennzeichnet. Für die Reaktion unter Standardbedingungen und bei gasförmig anfallendem Produktwasser resultiert eine theoretische Zellspannung von

$$U_{th} = \frac{-\left(-228,79 \frac{kJ}{mol}\right)}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} = \frac{-\left(-228,79 \cdot 1000 \frac{VAs}{mol}\right)}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,185 V. \quad 4.24$$

Hingegen ergibt sich für die Reaktion unter Standardbedingungen und bei flüssig anfallendem Produktwasser eine theoretische Zellspannung von

$$U_{th} = \frac{-\left(-237,52 \frac{kJ}{mol}\right)}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} = \frac{-\left(-237,52 \cdot 1000 \frac{VAs}{mol}\right)}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,231 V. \quad 4.25$$

Für die theoretische Zellspannung in Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich aus den Gleichungen 4.3 und 4.23

$$U_{th} = -\left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F}\right). \quad 4.26$$

Die Gleichung 4.27 beschreibt die Abhängigkeit der spezifischen freien Enthalpie von den Partialdrücken der Reaktanden Wasserstoff p_{H_2} , Sauerstoff p_{O_2} und des Produktwassers p_{H_2O} [Chen, 2003],

$$\Delta g = \Delta g_0 + R \cdot T \ln \left(\frac{\frac{p_{H_2O}}{p}}{\frac{p_{H_2}}{p} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p}\right)^{0,5}} \right). \quad 4.27$$

Hierbei ist $R = 8,31 \frac{J}{K \cdot mol}$ die allgemeine Gaskonstante und Δg_0 die spezifische freie

Enthalpie unter Standardbedingungen. p beschreibt den Gesamtdruck. Die Gleichung 4.23, jeweils in Δg und Δg_0 , eingesetzt ergibt

$$U_{th}(p) = U_{th,0} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{\frac{p_{H_2}}{p} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p} \right)^{0,5}}{\frac{p_{H_2O}}{p}}} \right). \quad 4.28$$

Gleichung 4.28 ist gültig für gasförmig anfallendes Produktwasser. Fällt das Produktwasser in flüssiger Phase an, so ist $p_{H_2O} = p$.

Mit Berücksichtigung des Temperatureinflusses aus Gleichung 4.26, wird Gleichung 4.28 zu

$$U_{th}(p, T) = - \left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \right) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{\frac{p_{H_2}}{p} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p} \right)^{0,5}}{\frac{p_{H_2O}}{p}}} \right). \quad 4.29$$

$U_{th}(p, T)$ ist auch als Nernstspannung bekannt. Aus $U_{th}(p, T)$ und der theoretisch möglichen Zellspannung kann der Wirkungsgrad η der Brennstoffzelle für gasförmig und für flüssig anfallendes Produktwasser ermittelt werden,

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{U_{th}}{U_{thermoneutral}}. \quad 4.30$$

$U_{thermoneutral}$ ist die verlustfreie thermoneutrale Spannung. Für flüssig anfallendes Produktwasser ergibt sich ein Wirkungsgrad unter Standardbedingungen von

$$\eta = \frac{1,23 \text{ V}}{1,48 \text{ V}} = 0,83$$

und für gasförmig anfallendes Produktwasser beträgt der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{1,18 \text{ V}}{1,24 \text{ V}} = 0,95.$$

Das Zusammenspiel zwischen Druck, Temperatur und Luftmassenstrom führt beim automobilen Einsatz dazu, dass Wasser vornehmlich gasförmig anfällt. Deshalb wird innerhalb dieser Arbeit fortführend von gasförmigem Produktwasser ausgegangen.

Der reale Betrieb einer Brennstoffzelle mit gasförmig anfallendem Produktwasser zeigt gegenüber der Theorie ein geringeres Zellpotential als 1,18 V. Die Potentialdifferenz zwischen dem realen Zellpotential im Ruhezustand und dem theoretischen Zell-

potential wird als Ruheüberspannung η_{rev} bezeichnet. Die Potentialdifferenz wird durch elektrochemische Nebenreaktionen an den Elektroden hervorgerufen, beispielsweise durch Aufbau von Platinoxid am Katalysator oder Bildung von Wasserstoffperoxid. Ebenso sind Abweichungen von den Standardbedingungen durch ein Übertreten der Betriebsgase durch die Membran möglich, was zur Bildung von Mischpotentialen führen kann und allgemein als Crossover bezeichnet wird. Die Ruheüberspannung verringert das Zellpotential derzeitiger PEM-Brennstoffzellen auf einen Messwert von ca. 1 V...1,1 V. Dieses Zellpotential kann als reversibles Potential U_{rev} bezeichnet werden und stellt die Leerlaufspannung der Brennstoffzelle dar. Abbildung 13 zeigt beispielhaft einen typisch messbaren Spannungsverlauf über der Stromdichte einer PEM-Brennstoffzelle. Dieser charakteristische Verlauf ist als Polarisationskurve bekannt.

Wird die Brennstoffzelle abseits der Leerlaufspannung betrieben, also elektrischer Strom entnommen, so treten weitere Potentialverluste auf, welche allgemein als Überspannungen beschrieben sind. Die Überspannungen können unterteilt werden in:

Aktivierungsüberspannung η_{akt} : Verluste aufgrund der Reaktionskinetik der elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden.

Ohm'sche Überspannung η_{Ω} : Verluste aufgrund ohm'scher Widerstände.

Konzentrationsüberspannung η_{konz} : Verluste aufgrund einer limitierten Diffusion der Reaktanden zur Dreiphasengrenze⁵.

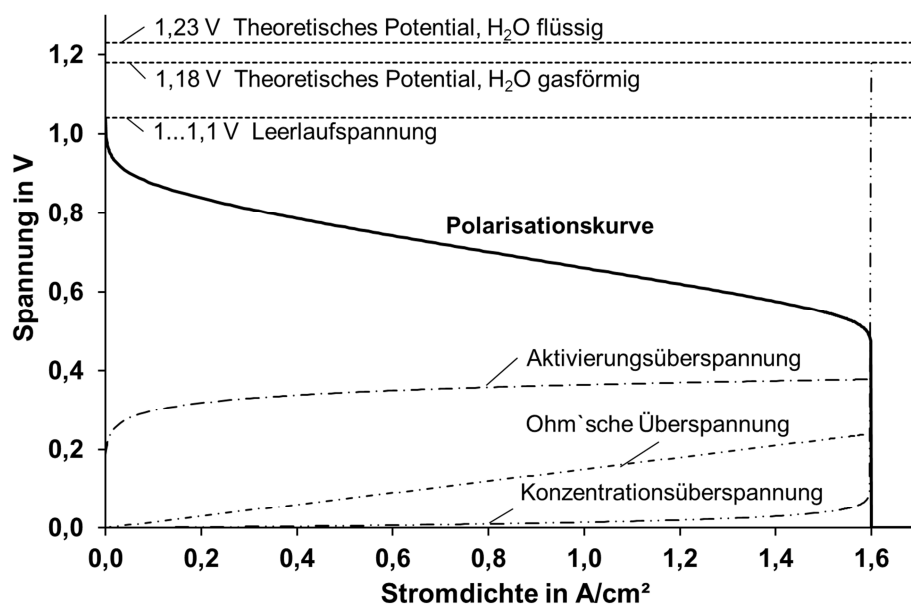


Abbildung 13: Polarisationskurve und Überspannungen einer PEM-Brennstoffzelle

Die Polarisationskurve ist das Resultat aus der Subtraktion aller Überspannungen von dem reversiblen Zellpotential.

⁵ Dreiphasengrenze: Siehe Seite 6

$$U = U_{rev} - (\eta_{akt,a} + \eta_{akt,k}) - (\eta_{konz,a} + \eta_{konz,k}) - \eta_{\Omega}, \quad 4.31$$

wobei

$\eta_{akt,a} + \eta_{akt,k}$ die Aktivierungsüberspannungen für Anode und Kathode,

$\eta_{konz,a} + \eta_{konz,k}$ die Konzentrationsüberspannungen für Anode und Kathode und

η_{Ω} die ohm'sche Überspannung sind.

4.1 Aktivierungsüberspannung

Die Aktivierungsüberspannung η_{akt} resultiert aus einer limitierten Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffoxidation an der Anode sowie einer limitierten Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion an der Kathode. Über die Butler-Volmer Gleichungen [Hamann, 1998] der Anodenreaktion

$$i_a = i_{0,a} \cdot \left[\exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,a} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{akt,a}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,a} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{akt,a}}{R \cdot T}\right) \right] \quad 4.32$$

kann eine Beziehung zwischen dem Anodenstrom i_a zu der anodenseitigen Aktivierungsüberspannung $\eta_{akt,a}$ hergestellt werden. Gleiches gilt für den Kathodenstrom i_k und der kathodenseitigen Aktivierungsüberspannung $\eta_{akt,k}$.

$$i_k = i_{0,k} \cdot \left[\exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,k} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{akt,k}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,k} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{akt,k}}{R \cdot T}\right) \right] \quad 4.33$$

n ist die Anzahl der übertragenen Elektronen, $n = 2$ für die Wasserstoffreaktion und $n = 4$ für die Sauerstoffreaktion. Der Koeffizient α ist der Durchtrittskoeffizient und beschreibt den Übergang der Ladungsträger von der Elektrode zum Elektrolyten und umgekehrt. In der Literatur ist auch gelegentlich der Begriff Durchtrittsfaktor für α zu finden. α berücksichtigt die unterschiedlich großen Energieschwellen für die Hin- und Rückreaktionen an der Elektrode, die es zu überwinden gilt. Die Indizes stehen hierbei für *Rd*: Reduktion, *Ox*: Oxidation, *a* für Anode und *k* für Kathode. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

Die Geschwindigkeiten der Wasserstoffoxidation an der Anode und der Sauerstoffreduktion an der Kathode kommen hierbei in den jeweiligen Austauschstromdichten $i_{0,a}$ für die Anode und $i_{0,k}$ für die Kathode zum Tragen [Chen, 2003], [Bockris et al., 1980]. An der Dreiphasengrenze bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht aus, d.h. auch bei Leerlaufspannung $\eta_{akt} = 0$ findet ein ständiger Ladungsaustausch an den Elektroden bedingt durch Hin- und Rückreaktionen statt. Die Austauschstromdichten zeigen auf, wie groß die Stromdichten der Hin- und Rückreaktionen im Gleichgewichtsfall sind und stellen einen wichtigen Indikator für die Aktivität des Katalysators sowie dessen aktive Oberfläche dar [Andreaus, 2006]. Die Überspannung der Anode ist

positiv, was den ersten Klammerterm von Gleichung 4.32 bereits bei geringen Stromdichten gegen Null tendieren lässt und somit vernachlässigbar macht. Die Überspannung der Kathode ist negativ, so dass der zweite Klammerterm von Gleichung 4.33 hier ebenfalls vernachlässigt werden kann [Bard et al., 1980], [Chen, 2003]. Mit dieser Vereinfachung folgt:

$$i_a = -i_{0,a} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,a} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{rev,a}}{R \cdot T}\right) \quad 4.34$$

und

$$i_k = i_{0,k} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,k} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{rev,k}}{R \cdot T}\right). \quad 4.35$$

Ist eine Referenzaustauschstromdichte i_0^{ref} für den verwendeten Katalysator und dessen wirksame Oberfläche a_c mit einem Referenzdruck p^{ref} und einer Referenztemperatur T^{ref} bekannt, so kann die Austauschstromdichte i_0 als Funktion der Temperatur und des Druckes mit

$$i_0 = i_0^{ref} \cdot a_c \cdot L_c \left(\frac{p_r}{p^{ref}}\right)^\gamma \cdot \exp\left[-\frac{E_c}{R \cdot T} \left(1 - \frac{T}{T^{ref}}\right)\right] \quad 4.36$$

ermittelt werden [Gasteiger et al., 2003]. L_c stellt hierbei die Katalysatorbeladung dar. γ ist ein Druckkoeffizient, E_c die Aktivierungsenergie der Reaktion am Katalysator und p_r der Partialdruck des Reaktanden.

Die Wasserstoffoxidation weist für Platin eine Austauschstromdichte von etwa 1 mA/cm² auf, wohingegen die Sauerstoffreduktion eine erheblich niedrigere Austauschstromdichte von etwa 10⁻³ mA/cm² zeigt [Andreaus, 2006]. Allgemein gilt, je höher die Austauschstromdichte, desto geringer die Aktivierungsüberspannung.

Die Gleichungen 4.34 und 4.35 aufgelöst nach $\eta_{akt,k}$ bzw. $\eta_{akt,a}$ ergeben die Aktivierungsüberspannungen als Funktionen der Stromdichte.

Für die Aktivierungsüberspannung der Anode folgt

$$\eta_{akt,a} = \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot F \cdot n} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) \quad 4.37$$

und für die Aktivierungsüberspannung der Kathode folgt

$$\eta_{akt,k} = \frac{R \cdot T}{\alpha_k \cdot F \cdot n} \ln\left(\frac{i}{i_{0,k}}\right). \quad 4.38$$

Aufgrund der geringen Austauschstromdichte wird die Aktivierungsüberspannung der PEM-Brennstoffzelle vorwiegend an der Kathode verursacht [Andreaus, 2006], [Bard et

al., 1980]. Aus diesem Grund wird bei der Beschreibung der Aktivierungsüberspannung einer Brennstoffzelle oftmals die anodenseitige Aktivierungsüberspannung vernachlässigt. Die Gesamtstromdichte als Funktion der Aktivierungsüberspannung kann demnach vereinfacht beschrieben werden durch

$$i = i_k = i_{0,k} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,k} \cdot n \cdot F \cdot \eta_{akt,k}}{R \cdot T}\right) = i_0 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{akt,k}}{R \cdot T}\right). \quad 4.39$$

Das Auflösen von Gleichung 4.39 nach der Aktivierungsüberspannung $\eta_{akt,k}$ ergibt die Aktivierungsüberspannung als Funktion der Stromdichte in vereinfachter Form,

$$\eta_{akt,k} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right). \quad 4.40$$

4.2 Konzentrationsüberspannung

Die Konzentrationsüberspannung η_{konz} resultiert aus einer Verarmung der Reaktanden an den Dreiphasengrenzen von Anoden- und Kathodenelektrode [Kim et al., 1995], [Laminie et al., 2003]. Bis zu einer bestimmten Stromdichte, der Grenzstromdichte i_G , befinden sich stets mehr Moleküle der Reaktanden an der jeweiligen Dreiphasengrenze, als tatsächlich umgesetzt werden. Überschreitet die Stromdichte i die Grenzstromdichte, so steigt die Konzentrationsüberspannung an. Die Beziehung zwischen der Konzentrationsüberspannung kann anhand der Nernstgleichung,

$$\eta_{konz} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{c}{c_{3Ph}}\right), \quad 4.41$$

beschrieben werden. Dabei ist c die Konzentration des zugeführten Gases und c_{3Ph} die Konzentration des Gases direkt an der Dreiphasengrenze. Für die Anode gilt $c = c_{H_2}$ und für die Kathode gilt $c = c_{O_2}$. Im stationären Fall entspricht der Verbrauch an Reaktanden dem diffusiven Fluss derselben hin zur Dreiphasengrenze. Der Verbrauch der Reaktanden kann mit dem Gesetz von Faraday berechnet werden,

$$N = \frac{I}{n \cdot F} \quad [\text{Wedler, 1987}]. \quad 4.42$$

Hierbei sind N der Stoffstrom des Reaktanden, I die elektrische Stromstärke, F die Faradaykonstante und n die Anzahl der übertragenen Elektronen.

Mit dem Fickschen Gesetz [Baehr, 2006] folgt

$$N = \frac{D \cdot (c - c_{3ph})}{\gamma} \cdot A. \quad 4.43$$

Gleichsetzen der Gleichungen 4.42 und 4.43 liefert

$$i = \frac{I}{A} = \frac{D \cdot (c - c_{3ph}) \cdot n \cdot F}{\gamma} \quad . \quad 4.44$$

D ist der Diffusionskoeffizient, γ die Diffusionsstrecke, A die Fläche und i die Stromdichte.

Die Grenzstromdichte i_G wird erreicht, sobald die Konzentration eines Reaktanden an der Dreiphasengrenze gegen Null strebt, $c_{3ph} \Rightarrow 0$. Die Grenzstromdichte kann formuliert werden zu

$$i_G = \frac{D \cdot c \cdot n \cdot F}{\gamma} \quad . \quad 4.45$$

Umformen von Gleichung 4.45 nach c und in Gleichung 4.44 eingesetzt sowie Gleichung 4.44 nach c_{3ph} aufgelöst und in Gleichung 4.41 eingesetzt ergibt die Konzentrationsüberspannung als Funktion der Stromdichte,

$$\eta_{konz} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_G}{i_G - i} \right) \quad . \quad 4.46$$

Die Konzentrationsüberspannungen können sowohl an der Anoden- als auch an der Kathodenelektrode auftreten. Für die Konzentrationsüberspannung der Anodenelektrode folgt

$$\eta_{konz,a} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_{G,a}}{i_{G,a} - i} \right) \quad . \quad 4.47$$

Die Konzentrationsüberspannung der Kathode ist

$$\eta_{konz,k} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_{G,k}}{i_{G,k} - i} \right) \quad . \quad 4.48$$

Bei einer mit Luft betriebenen Brennstoffzelle ist die Kathode vorrangig ausschlaggebend für die Konzentrationsüberspannung. Bedingt ist dies durch die limitierte Diffusion der ohnehin geringen Menge an Sauerstoffmolekülen in der Luft hin zur Dreiphasengrenze der Kathodenelektrode.

Der Anodenseite wird meist ein Gasgemisch bestehend aus 80 %...100 % Wasserstoff und Wasserdampf zugeführt, so dass im Normalfall sehr geringe diffusive Widerstände - hin zur Dreiphasengrenze - für die Wasserstoffmoleküle entstehen. Der Einfluss der Konzentrationsüberspannung der Anode wird aus diesem Grund als vernachlässigbar gegenüber der Konzentrationsüberspannung der Kathode betrachtet. Die reduzierte Form der Konzentrationsüberspannung als Funktion der Stromdichte kann somit formuliert werden zu

$$\eta_{konz} = \eta_{konz,k} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_{G,k}}{i_{G,k} - i} \right). \quad 4.49$$

4.3 Ohm'sche Überspannung

Die ohm'sche Überspannung resultiert aus den ohm'schen Verlusten im Inneren der Brennstoffzelle. Hierunter fallen der Widerstand der Ionenleitung (Protonenleitung) im Elektrolyten $R_{i,ion}$, der ohm'sche Widerstand der Elektronenleitung $R_{i,el}$ und der Kontaktierungswiderstand an den Grenzflächen elektrisch verbundener Leiteroberflächen $R_{i,kont}$ [Gasteiger et al., 2003], [Barbir et al., 1999]. Die Summe der inneren Widerstände ergibt den Gesamtinnenwiderstand R_i . Nach dem ohm'schen Gesetz bezogen auf die Stromdichte ist der Spannungsabfall an den Widerständen

$$U = R^* \cdot i \quad \text{mit} \quad R^* = R \cdot A. \quad 4.50$$

Die Summe der Spannungsabfälle über den Widerständen ergibt die Widerstandsüberspannung

$$\eta_{\Omega} = (R_{i,ion}^* + R_{i,el}^* + R_{i,kont}^*) \cdot i. \quad 4.51$$

Der Widerstand zur Ionenleitung $R_{i,ion}^*$ hat hierbei besondere Bedeutung. Dieser ist nicht konstant, sondern bei PEM-Brennstoffzellen maßgeblich von der Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran abhängig.

4.4 Die Polarisationskurve

Die Polarisationskurve $U = f(i)$ der PEM-Brennstoffzelle kann theoretisch abgebildet werden durch die Subtraktion der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Überspannungen von dem reversiblen Zellpotential,

$$U(i) = U_{rev} - \frac{R \cdot T}{\alpha_k \cdot n \cdot F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,k}} \right) - \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot n \cdot F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_{G,k}}{i_{G,k} - i} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_{G,a}}{i_{G,a} - i} \right) - (R_{i,ion}^* + R_{i,el}^* + R_{i,kont}^*) \cdot i. \quad 4.52$$

Bezüglich der auftretenden Überspannungen können Vereinfachungen getroffen werden, vgl. Kapitel 4.1, 4.2, 4.3. Die vereinfachte Form der theoretischen Polarisationskurve ist demnach

$$U(i) = U_{rev} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{i_G}{i_G - i}\right) - (R_{i,ion}^* + R_{i,el}^* + R_{i,kont}^*) \cdot i . \quad 4.53$$

Die Form aus Gleichung 4.53 ist vorerst hinreichend für die nachfolgende Verwendung.

Für detaillierte Berechnungen zur Ermittlung der charakteristischen Polarisationskurve, in welcher beispielsweise auch die Abhängigkeiten des Stofftransportes durch die porösen Schichten GDL und Elektrode, die Protonenleitfähigkeit und der Wassertransport innerhalb der MEA Berücksichtigung finden, sei auf nachfolgende Literatur verwiesen:

Wassertransport und ionische Leitfähigkeit der ionomeren Anteile: [Springer, 1991], [Zawodzinski et al., 1993], [Weber und Newman, 2004], [Thompson et al., 2008], [Neyerlin et al., 2007], [Ye und Wang, 2007].

Reaktandenfluss durch die porösen Medien GDL und Elektrode: [Anderson, 2010], [Ji und Wie, 2009], [Baker et. al., 2006], [Bernardi und Verbrugge, 1992], [Falcao et al., 2009].

5 Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle

Im vorherigen Kapitel wurden die Theorie zur Elektrochemie der PEM-Brennstoffzelle diskutiert sowie die theoretische Polarisationskurve $U = f(i)$ in einer vereinfachten Form hergeleitet. Diese mathematisch funktionale Abbildung der Polarisationskurve eignet sich, um mit einem Fittingansatz⁶ einzelne Parameter einer experimentell gewonnenen Polarisationskurve zu identifizieren und eine Sensitivitätsanalyse bzgl. der in der mathematischen Funktion enthaltenen Parameter durchzuführen. Zu beachten ist hierbei, dass die äußeren Rahmenbedingungen, welche nicht als Parameter in der mathematischen Funktion aufgeführt sind, als konstant betrachtet werden müssen und nicht variiert werden dürfen. Hierunter fallen beispielsweise die zugeführten Massenströme \dot{m}_{H_2} und \dot{m}_{Luft} , die relativen Gasfeuchten φ_{H_2} und φ_{Luft} sowie die Temperaturen der zugeführten Gase am Eintritt der Zelle T_{H_2} und T_{Luft} , die Flussrichtungen der Betriebsgase (Gegenstrom- oder Gleichstrombetrieb), die Geometrie der Flussfelder und die Flussrichtung des Kühlmittels durch die Zelle, die Gasdrücke p_{H_2} und p_{Luft} und die Druckabfälle innerhalb der Brennstoffzelle. Diese in der mathematischen Funktion nicht aufgeführten Randbedingungen haben allerdings einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle. Im Besonderen wirkt sich der Wassergehalt des protonenleitenden Materials auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle aus. Die Membran und die ionomeren Anteile der Elektroden bestehen aus protonenleitendem Material, welches fortführend als Ionomer beschrieben wird. Der Wassergehalt des Ionomers ist direkt abhängig von den relativen Feuchten der zugeführten Gase [Springer et al., 1991], [Zawodzinski et al., 1993].

Die relative Feuchte ist definiert als der Quotient aus Wasserdampfpartialdruck und Sättigungsdampfdruck. Sie wird in Prozent angegeben,

$$\varphi = \frac{p_D}{p_s(T)} \cdot 100 \% \quad . \quad 5.1$$

Die Antoine-Gleichung beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes [Reid, 1977],

$$p_s(T) = \exp\left(A - \frac{B}{C + T}\right), \quad 5.2$$

dabei sind: $A = 23,477$, $B = 3984,922$, $C = -39,724$ die Koeffizienten für Wasserdampf, im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C, [Beuth, 2011].

Gleichung 4.53 kann in Abhängigkeit der relativen Gasfeuchten formuliert werden zu

⁶ Fitting: Empirisches Ermitteln unbekannter Parameter einer mathematisch-physikalischen Funktion.

$$\begin{aligned}
U(i, \varphi_{H_2}, \varphi_{Luft}) = & U_{rev}(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft}) - \frac{R \cdot T}{\alpha(\varphi_A, \varphi_K) \cdot n \cdot F} \ln \left(\frac{i}{i_0(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})} \right) \\
& - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{i_G(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})}{i_G(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft}) - i} \right) \\
& - \left(R_{i,ion}^*(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft}) + R_{i,el}^* + R_{i,kont}^* \right) \cdot i .
\end{aligned} \tag{5.3}$$

$U_{rev}(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})$ ist abhängig von der Konzentration der Reaktanden an der jeweiligen Dreiphasengrenze, vgl. Kapitel 4. Je höher die relative Feuchte eines Gases, desto höher der Anteil an Wasserdampf im Gas. Mit steigender relativer Feuchte der reaktandenführenden Gase und konstanter Temperatur sinkt die Konzentration des Reaktanden an der jeweiligen Elektrode. Die Folge ist ein Absinken der Leerlaufspannung.

$i_G(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})$ beschreibt die Stromdichte, bei der mehr Reaktanden an den Elektroden verbraucht werden als nachströmen. Ist die relative Luftfeuchte so hoch, dass das Produktwasser nicht ausreichend ausgetragen wird, kann sich Produktwasser in den Poren der Elektroden oder der GDL ansammeln. Das Wasser behindert die Zufuhr von Reaktanden zur Dreiphasengrenze [Ji und Wie, 2009]. Die Grenzstromdichte wäre in diesem Fall schneller erreicht. Weiter bedingt die Gasbefeuchtung eine niedrigere Konzentration der Reaktanden im Gas, so dass die Grenzstromdichte aufgrund des Wasserdampfes im Gas schneller erreicht wird als ohne Gasbefeuchtung.

$R_{i,ion}^*(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})$ wird maßgeblich durch den Wassergehalt der Membran und der ionomeren Anteile der Elektroden bestimmt. Je höher der Wassergehalt des Ionomers ist, desto höher ist dessen Protonenleitfähigkeit [Ye und Wang, 2007]. Der Wasserhaushalt der Elektroden und der Membran werden in den Abschnitten 5.1 und 5.2 ausführlich diskutiert.

$i_0(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})$ kann mit Gleichung 4.36 berechnet werden. Die Gleichung zeigt eine Abhängigkeit von der wirksamen Katalysatoroberfläche. Wird das im Betrieb entstehende Produktwasser nicht ausreichend aus der Kathodenelektrode ausgetragen, so kann das Produktwasser die wirksame Katalysatorfläche teilweise abdecken. Ein Abfallen der Austauschstromdichte ist die Folge. Gleiches trifft für die Anodenelektrode zu, sollte diese mit Wasser bedeckt sein. Weiter ist die Austauschstromdichte - wie die Leerlaufspannung - vom Partialdruck der Reaktanden an den Elektroden abhängig. Ein niedriger Partialdruck bedeutet eine niedrigere Konzentration der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche und somit auch eine niedrigere Austauschstromdichte.

In [Newman, 1991] wird der Durchtrittskoeffizient α auf einen Bereich 0,2...2 eingegrenzt. Es wird allerdings vermutet, dass die Hin- und Rückreaktionen aus der Butler-Volmer Gleichung durch die Protonenleitfähigkeit der ionomeren Anteile beeinflusst

werden und α daher nicht konstant, sondern vom Wassergehalt der ionomeren Anteile abhängig ist, $\alpha(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})$. Der Wassergehalt wiederum ist abhängig von den relativen Gasfeuchten und im Besonderen von der relativen Luftfeuchte [Cleghorn et al., 2003].

Folgendes Vorgehen wird vorgeschlagen, um den Einfluss der relativen Gasfeuchte auf den Durchtrittskoeffizienten berücksichtigen zu können:

Für Polarisationskurven, gemessen mit verschiedenen relativen Gasfeuchten und ansonsten identischen Betriebsparametern wird gezeigt, dass die relative Gasfeuchte einen Einfluss auf die Kathodenüberspannung hat. Die Ermittlung der kathodenseitigen Aktivierungsüberspannung kann erfolgen, indem Gleichung 4.31 nach der Aktivierungsüberspannung $\eta_{akt,k}$ aufgelöst wird [Wang, 2005], [Andreaus, 2006]. Aufgrund des geringen Einflusses kann die Anodenüberspannung vernachlässigt werden [Bernardi und Verbrugge, 1992]. In Bereichen geringer Stromdichten ist mit geringen Verlusten durch Stofftransport zu rechnen. Die Konzentrationsüberspannung wird daher vernachlässigt. Es folgt

$$\eta_{akt,k} = U_{rev} - \eta_{\Omega} - U. \quad 5.4$$

U ist die Zellspannung, welche in Abhängigkeit der Stromdichte mit einem Voltmeter gemessen werden kann. U_{rev} kann aus der Leerlaufspannung bezogen und ebenfalls mit einem Voltmeter gemessen werden. Die verbleibende Widerstandsüberspannung η_{Ω} kann durch Aufnahme einer Polarisationskurve bei gleichzeitiger Impedanzmessung ermittelt werden [Andreaus, 2006].

Die relative Feuchte φ_{Luft} hat einen Einfluss auf die Kathodenüberspannung [Neyerlin et al., 2005]. Experimentelle Untersuchungen von Neyerlin et al. haben ergeben, dass dieser Einfluss bei feuchter Luft geringer ist als bei trockener. Für die Abhängigkeit des Durchtrittskoeffizienten $\alpha_k(\varphi_{H_2}, \varphi_{Luft})$ von der relativen Gasfeuchte wird folgender Ansatz vorgeschlagen:

$$\alpha_K(\varphi_{Luft}) = \alpha_{Luft}^{ref} \cdot \left(\frac{\varphi_{Luft}}{\varphi_{ref}} \right)^{\omega} \quad \text{für } 20\% < \varphi_{Luft} < 100\% . \quad 5.5$$

Als Referenzfeuchte wird $\varphi_{ref} = 100\%$ gewählt. ω ist ein Exponent, der den Feuchteinfluss beschreibt. Mit Gleichung 4.35 und den Gleichungen 5.4 und 5.5 kann ein Simultanfitting durchgeführt werden, welches die Parameter α_{Luft}^{ref} und ω ermittelt. Abbildung 14 zeigt beispielhaft die ermittelten Kathodenüberspannungen über dem Logarithmus der Stromdichte für verschiedene relative Gasfeuchten.

Der Anstieg der Kathodenüberspannungen nimmt mit abnehmender relativer Gasfeuchte zu. Die Messergebnisse zeigen weiter, dass der Feuchteinfluss auf die

Kathodenkinetik bei geringen Gasfeuchten stärker ausgeprägt ist als bei hohen Gasfeuchten. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus [Neyerlin et al., 2006] überein.

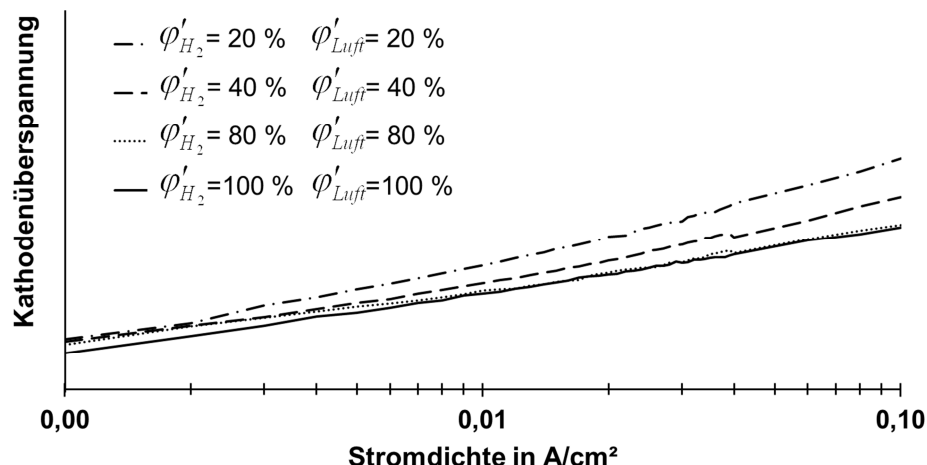


Abbildung 14: Kathodenüberspannung in Abhängigkeit relativer Gasfeuchten

Für einen homogenen Wasserhaushalt der Membran wurde die relative Feuchte des Wasserstoffes der Luftfeuchte angepasst. Die Brennstoffzelle wurde hierbei mit einem hohen Luftverhältnis $\lambda_{Luft} > 10$ betrieben. Dies sollte dazu führen, dass anfallendes Produktwasser die relative Luftfeuchte nur geringfügig erhöht und als vernachlässigbar betrachtet werden kann.

Mit dem vorgestellten Vorgehen ist eine Abschätzung zur Abhängigkeit des Durchtrittskoeffizienten α_k von den relativen Gasfeuchten ϕ_{H_2} und ϕ_{Luft} möglich. Im Besonderen für Simulationen von Polarisationskurven kann dieses Vorgehen dazu beitragen, realitätsnähere Ergebnisse zu erhalten.

5.1 Membran

Die Membranen für PEM-Brennstoffzellen haben die Funktion eines Elektrolyten, welcher gleichzeitig die Trennung des Anoden- und Kathodengasraumes sicherstellt. Derzeit finden bevorzugt 10 bis 150 μm dicke, protonenleitende Folien aus perfluorierten und sulfonierten Polymeren Verwendung, sogenannte Protonenaustauschmembranen (engl.: *Proton Exchange Membrane, PEM*).

Stoffe und Materialien, welche Protonen aufnehmen können, werden allgemein als Basen und Stoffe, die Protonen abgeben können, allgemein als Säuren bezeichnet. In der PEM-Brennstoffzelle werden saure Polymerelektrolytmembranen wie beispielsweise Nafion von DuPont und Nachfolgeprodukte von Gore, Ballard, Fumatec und weiteren Firmen verwendet. Ursprünglich wurde Nafion als protonenleitendes Material für die Chloralkalielektrolyse hergestellt und ist seit 1966 kommerziell erhältlich. In ein Teflon-Polymer werden hierbei saure Sulfonsäuregruppen SO_3^- eingebracht. Die Sulfonsäuregruppen sind fest an das Polymer gebunden und bilden lokal polare Gebiete aus. Durch die Affinität zu Wasser sind die mit Sulfonsäure angereicherten Bereiche der Membran hydrophil, im Gegensatz zu dem hydrophoben Teflonmaterial.

Durch Wasseraufnahme der sauren Bereiche und eine dadurch entstehende Quellung der Membran bilden sich kugelförmig mit Wasser gefüllte Hohlräume aus [Dyck, 2003]. Die sich ausbildenden Höhlen innerhalb der Membran werden als ionische Cluster bezeichnet. In Wasser bildet sich um "freie" Wasserstoffprotonen eine Hydrathülle aus. Dieser Prozess wird als Solvation bezeichnet [Sperling, 2000]. Innerhalb der mit Wasser gefüllten Cluster können sich solvatisierte Protonen entsprechend frei bewegen, vgl. Abbildung 15 und Abbildung 16.

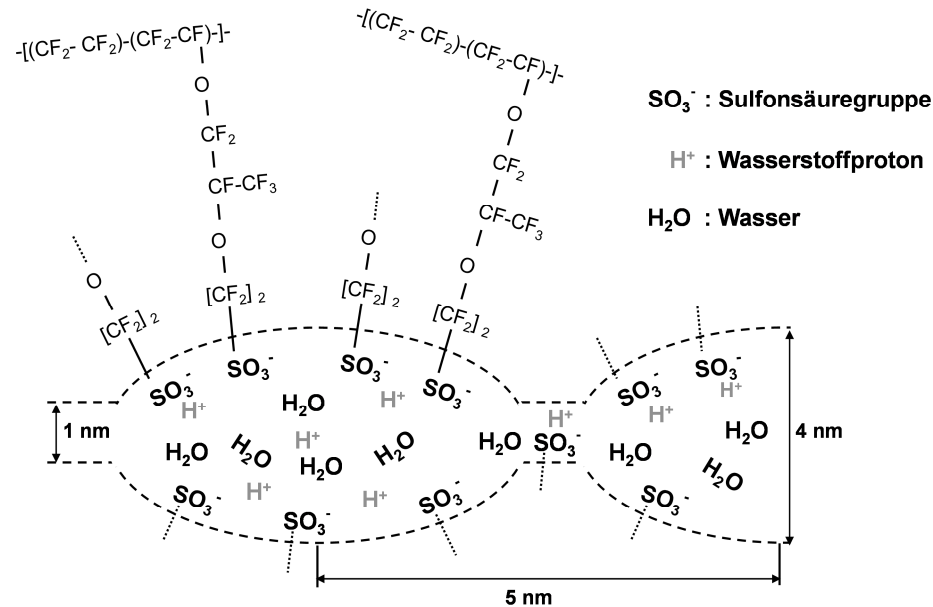


Abbildung 15: Prinzip der Protonenleitung am Beispiel von Nafion nach [Dyck, 2003]

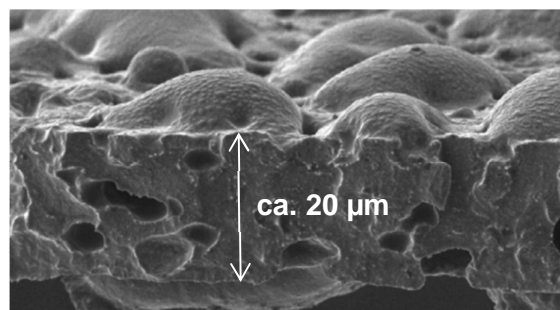


Abbildung 16: Stark ausgeprägte Ionische Cluster am Beispiel Polyphenylsulfon , [Dyck, 2003]

Die Beweglichkeit der Protonen wird durch die ionische Leitfähigkeit σ beschrieben und ist entscheidend vom Wassergehalt der Membran λ abhängig. Der Wassergehalt ist als Stoffmenge Wasser $n_{\text{H}_2\text{O}}$ pro Stoffmenge Sulfonsäuregruppen $n_{\text{SO}_3^-}$

$$\lambda = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{SO}_3^-}} \quad 5.6$$

definiert und kann nach [Springer, 1991] Werte zwischen 0 und 22 annehmen. Der Wassergehalt der Membran strebt dabei stets ein Gleichgewicht zu der relativen Feuchte der Umgebung an, die die Membran umgibt. Die Wasseraufnahme der

Membran aus flüssiger Phase ist dabei höher als aus gasförmiger Phase [Hakenjos, 2006].

Der Protonentransport in der PEM-Brennstoffzelle funktioniert analog zur Chloralkali-elektrolyse. Innerhalb der mit Wasser gefüllten Cluster trägt die Diffusion zum Protonentransport bei. Theodor Grotthus (1785-1822) erklärt die sehr hohe Protonenleitfähigkeit damit, dass es neben dem Transport aufgrund eines Konzentrationsausgleiches weitere Leitmechanismen geben müsse. Seine Beschreibung besagt, dass aufgebrochene und rekombinierte Wasserstoffbrückenstrukturen des Wassers als Transportprozess fungieren. Hierbei können sich einzelne Protonen an Wassermoleküle anlagern und bis zu 5 Wassermoleküle weit "tunneln", bevor eine Reorganisation der Wassermoleküle stattfindet. [Freger et. al., 1999], [Tuckerman et. al., 2002] Neben diesen beiden Mechanismen des Protonentransportes, liegt die Vermutung nahe, dass im Wasser gelöste Protonen ebenfalls mit der Strömung des Wassers selbst durch die Membran transportiert werden können. In diesem Fall ist der Protonentransport weiter abhängig von der Relativströmung des Wassers innerhalb der Membran, siehe hierzu Kapitel 5.3.

Innerhalb der Brennstoffzellen können während des Betriebes unterschiedliche Aggregatzustände des Wassers zeitgleich auftreten, weshalb die Unterscheidung der Wasseraufnahme diesbezüglich schwierig ist. Aus diesem Grund wird die ionische Leitfähigkeit der Membran herstellerspezifisch als Funktion der Umgebungsfeuchte zur Membran angegeben. In Abbildung 17 sind die ionischen Leitfähigkeiten als Funktion der relativen Gasfeuchte φ der Membrantypen Nafion 112 von der Firma DuPont und der Membran GoreSelect der Firma Gore gegenüber gestellt.

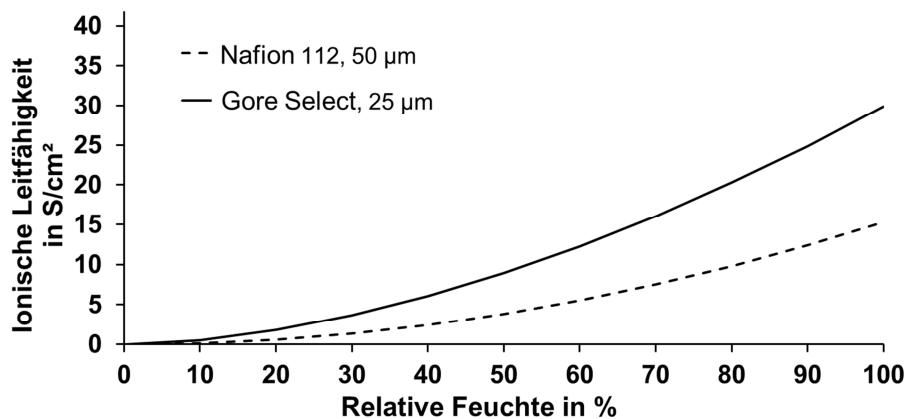


Abbildung 17: Ionische Leitfähigkeit von Gore Select und Nafion 112 Membranen senkrecht zur Ebene als Funktion der relativen Feuchte bei 80 °C nach [Cleghorn et al., 2003]

Die ionischen Leitfähigkeiten als Funktion der relativen Feuchte aus Abbildung 17 sind für die Gore Select Membran $\sigma = 29,9 \cdot \varphi^{1,74} \frac{S}{cm^2}$ und für die Nafion 112 Membran

$\sigma = 15,3 \cdot \varphi^{1,99} \frac{S}{cm^2}$. Beide Membrantypen basieren auf dem zuvor beschriebenen

Prinzip der sauren Polymermembranen. Die Gore Select Membran kann allerdings aufgrund der höheren mechanischen Festigkeit, welche durch die Einbringung eines

gereckten PTFE Grundgerüsts erreicht wird, wesentlich dünner gefertigt werden [Eckl, 2007]. Wegen der geringen Dicke der Gore Select Membran und einem daher auch geringeren Widerstand, erreicht dieser Membrantyp eine höhere ionische Leitfähigkeit als die Nafion 112 Membran [Ye und Wang, 2007]. Eine detaillierte Übersicht über weitere Eigenschaften verschiedener Membrantypen und -materialien ist in [Neburchilov, 2007] zu finden.

5.2 Elektroden

An der Anodenelektrode wird Wasserstoff in Elektronen und Protonen aufgespalten. Die Elektronen gelangen über einen äußeren Stromkreis, die Protonen durch die ionomeren Anteile der MEA zur Kathodenelektrode. An der Kathodenelektrode wird Sauerstoff in Anwesenheit der von der Anodenelektrode strömenden Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert. Diese Reaktionen können ausschließlich an der Dreiphasengrenze geschehen. Die Dreiphasengrenze ist der Ort, an der das elektronenleitende Material der Elektrode, das Reaktionsgas und das protonenleitende Ionomer der Elektrode aneinander grenzen. Der Protonentransport von der Anodenelektrode zur Kathodenelektrode kann ausschließlich mit einem protonenleitenden Ionomer geschehen. Daher müssen die Elektroden, ebenso wie die Membran, für Protonen leitfähig sein. Die Elektroden bestehen neben Kohlenstoff und Platin aus Membranmaterial. Beispielsweise werden bei MEA auf Nafion-Basis auf die Elektrodenfläche $0,6 \dots 0,9 \text{ mg/cm}^2$ Nafion in einer Suspensionslösung aufgetragen. Die Lösung dringt ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$ tief in die Katalysatorschicht ein und umschließt teilweise die Platinpartikel [Tölle et. al., 2003]. Die ionenleitende Suspensionslösung schließt Poren innerhalb der Elektrode und koppelt wirksam an die Membran an. In Abbildung 18 ist beispielhaft dargestellt, welchen Weg ein Proton von der Anoden- zur Kathodenelektrode zurücklegen kann.

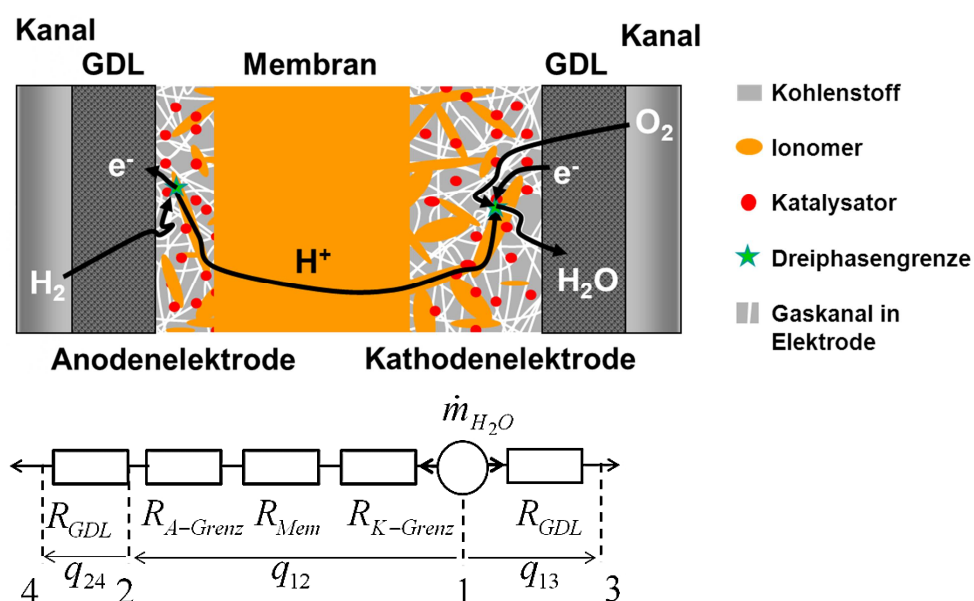


Abbildung 18: Beispielhafter Weg eines Protons von der Anodenelektrode zur Kathodenelektrode und Wassertransportwiderstände innerhalb der MEA

Die Protonenleitfähigkeit wird maßgeblich vom Wassergehalt der Membran bestimmt. Dies gilt ebenso für die Protonenleitfähigkeit der ionomeren Anteile innerhalb der Elektroden [Thompson et al., 2008], [Ju et. al., 2005]. Der Wassergehalt der ionomeren Anteile der MEA ist vorrangig abhängig von dem entstehenden Produktwasser im Betrieb und dem Produktwasseraustrag über die Betriebsgase. Das Produktwasser \dot{m}_{H_2O} entsteht in der Kathodenelektrode (Punkt 1, Abbildung 18). Die Kathodenelektrode hat somit eine "hohe" Wasserkonzentration. Das Produktwasser strömt in Richtung niedriger Wasserkonzentration. Die Strömungsrichtung kann hierbei sowohl hin zur Anodenelektrode (Punkt 2, Abbildung 18) als auch in den kathodenseitigen Gaskanal (Punkt 3, Abbildung 18) gerichtet sein. Entscheidend für die Richtung und den Betrag der Strömung sind die Konzentrationsdifferenz, hier im Sinne eines Potentialunterschiedes q , und die Strömungswiderstände R . Wird der Brennstoffzelle beispielsweise trockene Luft zugeführt so ist das Potential q_{13} , ausgehend von der Kathodenelektrode zum kathodenseitigen Gaskanal, hoch und das Produktwasser strömt in Abhängigkeit des Strömungswiderstandes R_{GDL} in Richtung des kathodenseitigen Gaskanals. Ist das Potential von Kathodenelektrode zur Anodenelektrode q_{12} ebenfalls hoch bzw. $q_{12} > 0$, so teilt sich das Produktwasser in zwei Ströme auf, einen zum kathodenseitigen Gaskanal und einen hin zur Anodenelektrode. Die Strömung des Produktwassers in Richtung Anodenelektrode ist hierbei abhängig von den Strömungswiderständen: $R_{K-Grenz}$ - für den Übergang von der Kathodenelektrode zur Membran; R_{Mem} - für den Strömungswiderstand innerhalb der Membran und $R_{A-Grenz}$ - für den Übergang von der Membran zur Anodenelektrode. Wird der Brennstoffzelle beispielsweise mit Wasserdampf gesättigte Luft zugeführt, so ist das Potential $q_{13} = 0$. Für $q_{12} > 0$ bedeutet dies eine ausgeprägte Strömung des Produktwassers in Richtung Anodenelektrode. Dieser Fall kann ebenfalls auftreten, wenn der Brennstoffzelle trockene Luft zugeführt wird. Die Luft nimmt während des Überströmens der Kathodenelektrode Produktwasser auf. Entlang des luftseitigen Gaskanals sinkt somit das Potential q_{13} nun stetig. In Abhängigkeit der Geometrie der Brennstoffzelle sowie der thermodynamischen Luftparameter kann eine Sättigung der Luft auftreten, bevor die Luft aus der Brennstoffzelle ausströmt. Ist dies örtlich der Fall, so ist $q_{13} = 0$ und die Strömung des Produktwassers hin zur Anodenelektrode wird an dieser Stelle maximal. Eine Wasserflutung der Anodenelektrode kann die Folge sein. Die Strömung des Produktwassers hin zur Anodenelektrode wird allgemein auch als Wasserdiffusion bezeichnet und ist neben der Elektroosmose (siehe Kapitel 5.3) einer der zwei wichtigsten Wassertransportprozesse der PEM-Brennstoffzelle.

5.3 Einflussfaktoren

Die Membran und auch die ionomeren Anteile der Elektroden benötigen jeweils einen ausreichenden Wassergehalt zur Gewährleistung der Protonenleitfähigkeit. Je höher der Wassergehalt des Ionomers, desto geringer ist der Widerstand für den Protonen-

transport. Befindet sich der Wassergehalt der Elektroden und der Wassergehalt der Membran im Bereich des Maximums der möglichen Wasseraufnahme, so kann kein weiteres Wasser eingelagert werden. In diesem Fall kann eine weitere Wasserzufuhr bzw. eine unzureichende Wasserabfuhr zur Flutung der Elektroden und im ungünstigsten Fall zu einer Flutung der GDL führen. Dies kann zur Unterversorgung einzelner Zellbereiche oder ganzer Zellen führen. Findet eine Wasserflutung auf der Anodenseite statt, kann Degradation⁷ des Katalysatorträgers infolge einer Unterversorgung mit Wasserstoff die Folge sein⁸. Gleichzeitig kommt es hierbei zu einer ungleichmäßigen Stromdichteverteilung, da die Protonenleitfähigkeit der austrocknenden Membranbereiche abnimmt und sich die chemische Reaktion örtlich auf die feuchteren aber noch nicht gefluteten Membranbereiche verlagert. Das Abnehmen der Protonenleitfähigkeit sowie der darauffolgende lokale Anstieg der Stromdichte an anderer Stelle führen zu erhöhten ohm'schen Verlusten und folglich zu einer Verringerung der Zellspannung bei konstanter Stromstärke. Der Zellwirkungsgrad und die Leistungsdichte nehmen ab.

In Abbildung 19 werden verschiedene Einflussgrößen auf den Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle gezeigt. Hierunter fallen die Betriebsparameter der zugeführten Gase wie beispielsweise die Temperatur, der Druck, der Massenstrom und die relative Gasfeuchte.

Die Temperatur der Gase und damit auch die relativen Gasfeuchten werden vorwiegend durch die Kühlung der Brennstoffzelle bestimmt. Wird die Brennstoffzelle mit einem Kühlmittel temperiert, so ist die Temperatur des Kühlmittels das maßgebliche Stellglied der Gastemperatur im Inneren der Brennstoffzelle und somit auch das direkte Stellglied der relativen Gasfeuchte entlang der Gaskanäle.

In Abbildung 19 stellt λ den Wassergehalt der ionomeren Anteile dar. τ ist ein Parameter, welcher die Hydrophobizität⁹ der GDL beschreibt. Die GDL kann so ausgeführt sein, dass Wasser zur Membran geleitet oder von der Membran abgeleitet wird. In die GDL werden hierfür wasserabweisende Materialien, wie beispielsweise Teflon eingebracht.

In den vorherigen Kapiteln 5.1 und 5.2 wurde die Notwendigkeit eines ausreichenden Wassergehaltes der ionomeren Anteile diskutiert. Der Wassergehalt der ionomeren Anteile innerhalb der MEA wird durch verschiedene Wassertransportmechanismen beeinflusst, die sich im Betrieb der Brennstoffzelle unterschiedlich stark auswirken können.

⁷ Degradation: Irreversible Schädigung von Komponenten innerhalb der Brennstoffzelle.

⁸ Beim Betrieb von Brennstoffzellen mit Kohlenstoff als Katalysatorträgermaterial kann es bei nicht optimalen Betriebsbedingungen zu einer Wasserstoffunterversorgung einzelner Zellbereiche oder ganzer Zellen kommen. Hierbei korrodiert örtlich vorhandener Kohlenstoff anodenseitig. Dies führt zur Degradation der Zelle, da sich der Kohlenstoff aus der Elektrode löst.

⁹ Hydrophob: Wasserabweisend

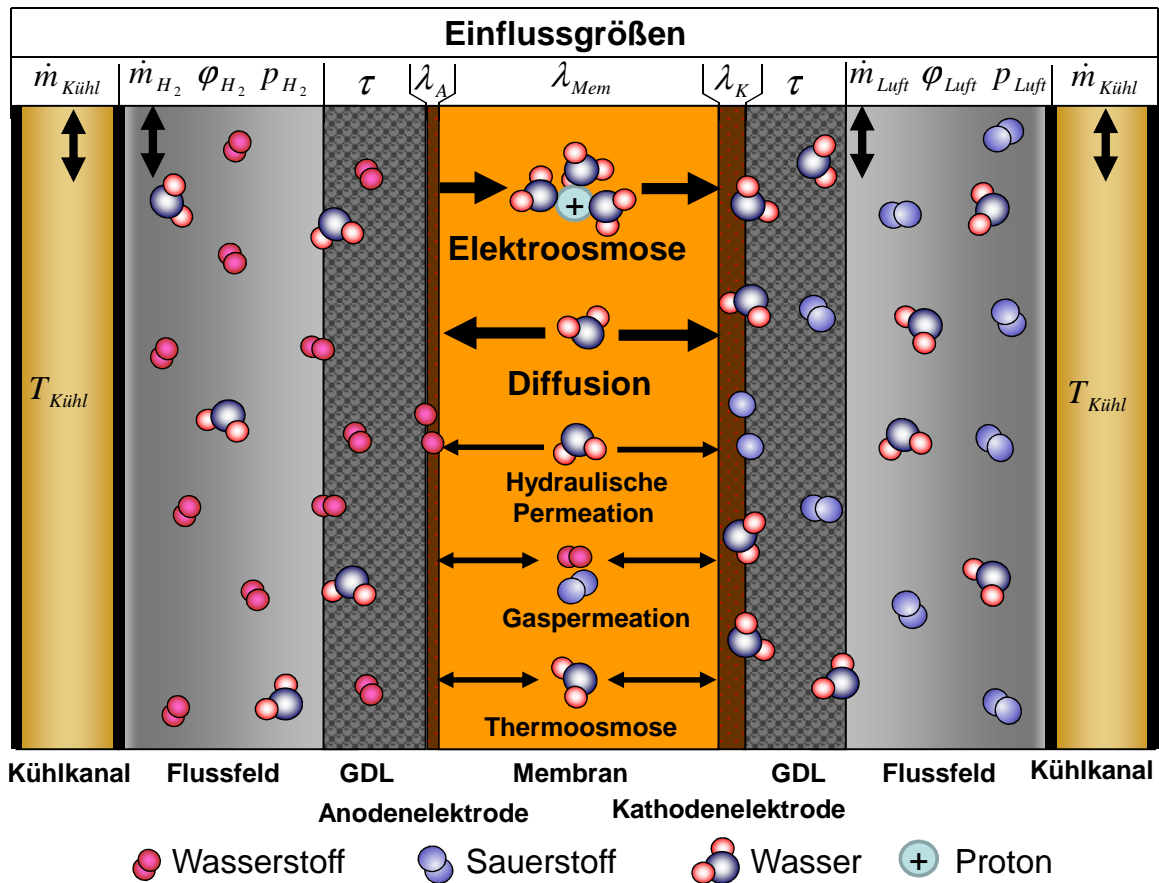


Abbildung 19: Einflussgrößen auf den Wasserhaushalt und Wassertransportmechanismus der PEM-Brennstoffzelle

Die Elektroosmose beschreibt das Phänomen des Mitreißens von Wassermolekülen durch Protonen auf deren Weg von der Anoden- zur Kathodenelektrode [Baschuk und Li, 2010]. Die Anzahl der Wassermoleküle, die pro Proton durch die Membran mit transportiert werden, wird als elektroosmotischer Transportkoeffizient bezeichnet. Wang hat in [Wang, 2004] eine umfangreiche Literaturrecherche bezüglich des elektroosmotischen Transportkoeffizienten durchgeführt. Für Gore Select Membranen wurde in [Ye und Wang, 2007] ein Transportkoeffizient von 1,07 Wassermolekülen pro übertragenes Proton ermittelt. Bei nicht ausreichender Befeuchtung des Wasserstoffes bzw. mangelndem Wassergehalt der ionomeren Anteile führt dieser Transportmechanismus zu einer Austrocknung der Anodenelektrode und gegebenenfalls zu einer Wasseranreicherung an der Kathode [Eckl, 2007]. Die Elektroosmose steigt mit hohen Stromdichten an. Abbildung 20 zeigt den Protonenwiderstand der MEA in Abhängigkeit der Stromdichte am Beispiel von Nafion 112.

Deutlich zu sehen ist ein Anstieg des anodenseitigen Protonenwiderstandes bei steigender Stromdichte. Die Erhöhung des Protonenwiderstandes wird auf den Einfluss der Elektroosmose zurückgeführt.

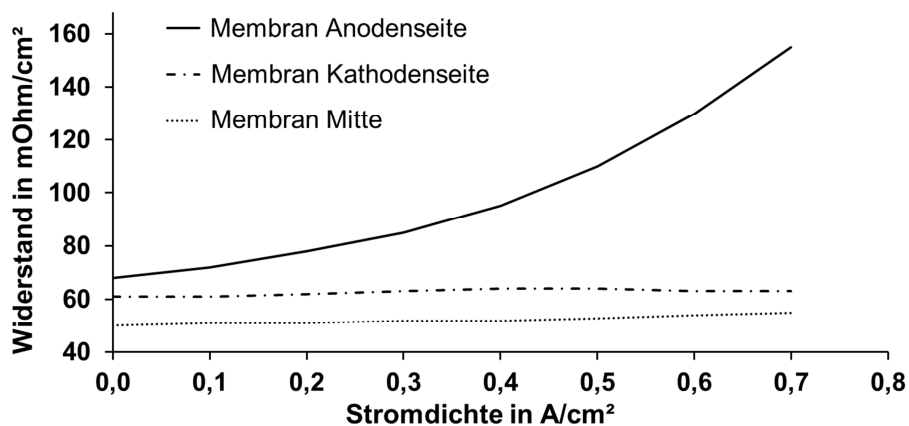


Abbildung 20: Protonenwiderstand der Membran am Beispiel von Nafion 112 [Buchi, 2000]

Durch die kathodenseitige Produktwasserbildung entsteht ein Wasser-Konzentrationsgradient, welcher einen diffusiven Wassertransport von der Kathoden- zur Anodenelektrode bewirkt. Die Membrandicke stellt hierbei einen entscheidenden Einfluss auf den Wassertransport dar. Je dicker die Membran ist desto größer ist der Diffusionswiderstand für das Wasser.

In [Dai et al., 2009] werden weitere durch die Membran gerichtete Wassertransportmechanismen genannt, die gegenüber den beiden zuvor beschriebenen Mechanismen zu vergleichsweise geringen Wassermassenströmen führen: Bedingt durch Druckdifferenzen zwischen den zugeführten Betriebsgasen Wasserstoff und Luft wird ein Wassertransport induziert, der als Gaspermeation bezeichnet wird. Da die Membran nicht absolut gasdicht ist, können geringe Mengen der Reaktanden durch die Membran diffundieren und an der jeweils gegenüberliegenden Elektrode mit dem zweiten Reaktanden zu Wasser reagieren. Dai erwähnt ein weiteres Transportphänomen, das er als thermoosmotischen Transport (TOD, engl.: thermal-osmotic drag) bezeichnet. Hieraus resultiert ein weiterer Wassermassenstrom, der durch Temperaturgradienten über die Membran verursacht wird und in Richtung sinkender Temperatur orientiert ist. Aufgrund eines Druckgradienten der Gasräume kann Wasser durch die Membran diffundieren. Dieser Prozess wird als hydraulische Permeation beschrieben.

6 Betriebsverhalten von PEM-Brennstoffzellen

In diesem Kapitel wird das Betriebsverhalten der PEM-Brennstoffzelle diskutiert. Untersucht wird eine, bezüglich ihren Eigenschaften und ihrem Betriebsverhalten, unbekannte MEA. Der Fokus wird auf den Wasserhaushalt gelegt. Es wird gezeigt, welchen Einfluss die relativen Gasfeuchten auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle haben. Weiter wird der Einfluss der relativen Luftfeuchte des in die Brennstoffzelle einströmenden Luftmassenstroms auf das Alterungsverhalten der MEA diskutiert und gezeigt, wie sich der Gas-Differenzdruck auf die Maximalleistung der Brennstoffzelle auswirkt. Eine Auswahl weiterer Einflussgrößen auf das Betriebsverhalten ist in Anhang B zu finden.

6.1 Messaufbau

Alle Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit Einzelzellen durchgeführt. Hierfür wurden MEA in eine Laboreinzelzelle verbaut. Die Laboreinzelzelle ist ein Prototyp und wurde eigens für diese Arbeit entwickelt und gefertigt. Die Form und Größe der Laboreinzelzelle wurden dabei so gewählt, dass standardisierte MEA vermessen werden können. Die aufgebaute Laboreinzelzelle zeigen Abbildung 21 und Abbildung 24.

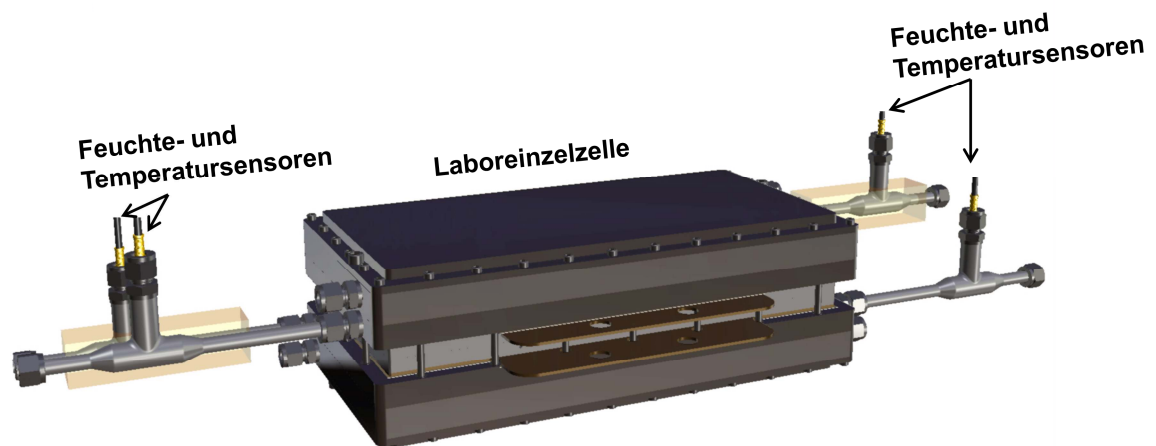


Abbildung 21: Laboreinzelzelle

Die Gaszufuhr und die Gasabfuhr der Laboreinzelzelle können jeweils auf eine Temperatur von bis zu 120 °C beheizt werden und sind mit Feuchte- und Temperatursensoren versehen. Die Kenndaten der verwendeten Sensorik inkl. Garantiefehlergrenze sind in Anhang A zu finden.

In die Laboreinzelzelle wird eine standardisierte 3-Layer¹⁰ MEA eingelegt. Die in dieser Arbeit untersuchte Standard MEA ist um eine Protonenaustauschmembran herum aufgebaut. Die Elektroden Anode und Kathode sind im Bereich der aktiven Fläche auf die Protonenaustauschmembran aufgetragen. Um die Elektroden herum wird ein Subgasket aufgebracht, welches zur mechanischen Stabilisierung der Protonenaustauschmembran sowie zur Ausgestaltung einer gleichmäßigen und strapazierfähigen Dichtfläche dient, siehe Abbildung 22.

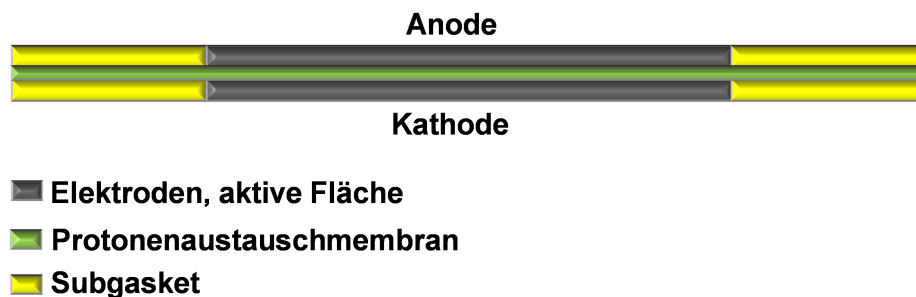


Abbildung 22: Standard MEA, Schnittbild

Abbildung 23 zeigt die Draufsicht der Standard MEA. Die mit blauen Pfeilen markierten Bereiche zeigen den Gasströmungsweg am Beispiel der Luftströmung. Der Strömungsweg über die aktive Fläche und die Gaszuführung wird durch das Flussfeld vorgegeben, welches in graphitische Unipolarplatten eingebracht ist. Die aktive Fläche beträgt einige hundert Quadratzentimeter.

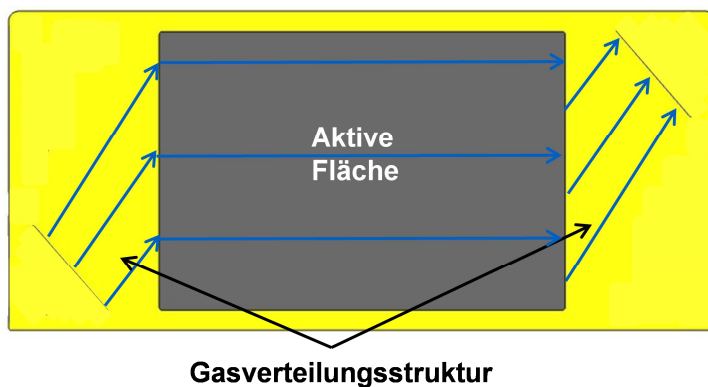


Abbildung 23: Standard MEA und Luftverteilungsstruktur

In Abbildung 24 ist der Aufbau der Laboreinzelzelle als Explosionszeichnung zu sehen. Zwischen dem Subgasket der MEA und der jeweiligen Unipolarplatte wird eine 0,15 mm dicke Dichtung aus Teflonfolie gelegt. Die Folie soll das Ausströmen der Reaktionsgase aus der Brennstoffzelle in die Umgebung verhindern und die hermetische Trennung der beiden Reaktionsräume voneinander gewährleisten. Beide Unipolarplatten sind aus Graphit gefertigt. Die Flussfelder sind als parallele Strömungskanäle ausgeführt und in die Unipolarplatten gefräst. Die Unipolarplatten verfügen über seitlich eingebrachte Bohrungen, welche die Aufnahme von Tempera-

¹⁰ Als 3-Layer MEA wird eine MEA, bestehend aus einer Anodenelektrode, der Membran, und einer Kathodenelektrode, bezeichnet. Sind die GDL auf den beiden Elektroden fest aufgebracht, entspricht dies zwei zusätzlichen Lagen, was als 5-Layer MEA beschrieben wird.

tursensoren ermöglichen. Mittels dieser Vorrichtung kann die Temperatur direkt unter und entlang der aktiven Fläche aufgenommen werden. An die Unipolarplatten schließen sich die Stromabnehmerplatten an. Diese liegen auf der gesamten Fläche der Unipolarplatte auf, da so die Kontaktwiderstände minimiert werden sollen. Um eine hohe Leitfähigkeit und geringe Ohm'sche Verluste zu ermöglichen, sind die Stromabnehmerplatten aus vergoldetem Kupfer gefertigt. Es folgen jeweils eine Lage Isolationsmaterial aus Keramikgewebe sowie die Druckplatten. Die Druckplatten, welche miteinander verschraubt sind, sollen für den nötigen Anpressdruck hinsichtlich der elektrischen Kontaktierung und der Dichtung sorgen.

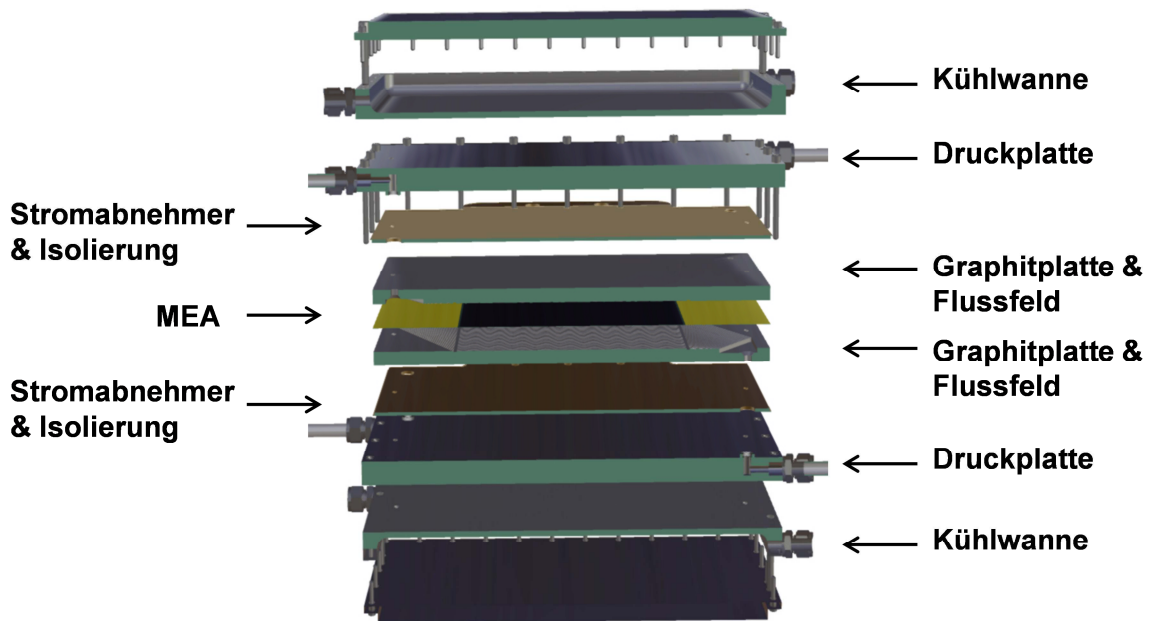


Abbildung 24: Aufbau Laboreinzelzelle, Explosionszeichnung

Auf die Druckplatten der verspannten Laboreinzelzelle werden die Kühlwannen geschraubt. Durch die Kühlwanne wird deionisiertes Wasser zur Temperierung geleitet. Die Reaktionsgase werden durch Bohrungen in den Druckplatten durch die Isolierung und die Stromabnehmerplatten in das jeweilige Flussfeld der Unipolarplatten geleitet.

6.2 Haltezeit der Betriebspunkte

Nachfolgend wird die Abhängigkeit der Haltezeit t einzelner Betriebspunkte auf die charakteristische Polarisationskurve der Brennstoffzelle untersucht. Es wird ermittelt, nach welcher Haltezeit ein Betriebspunkt als stationär betrachtet werden kann. Hierfür wurde die Brennstoffzelle bei ausgewählten Stromdichten betrieben und die resultierenden Zellspannungen nach der Zeit t aufgenommen. Die Haltezeit der Betriebspunkte wurde hierbei von 5 s bis 15 min variiert. Das Kriterium für einen stationären Betrieb war, dass sich die Spannung bei einer vorgegebenen Stromdichte um nicht mehr als 0,005 V ändert. Ist das Kriterium erfüllt, so kann von einem Gleichgewicht der resultierenden Wassermassenströme - bedingt durch Elektroosmose, Diffusion, etc. - durch die Membran ausgegangen werden. Die Brennstoffzelle wurde bei einem Wasser-

stoffverhältnis von 1,5 und einem Luftverhältnis von 1,8 betrieben¹¹. Die relativen Feuchten der einströmenden Gase waren $\phi'_{Luft} = 35 \%$ und $\phi'_{H_2} = 35 \%$, jeweils bezogen auf eine Zelltemperatur von 70...80 °C. Der Druck der Betriebsgase war 2 bar.

Zur Aufnahme von Polarisationskurven werden Zellspannungen für 14 Stromdichten im Bereich 0 bis 1,3 A/cm² aufgenommen. Die jeweils ermittelte Zellspannung wird hierbei aus dem Mittelwert des letzten Viertels der Aufnahmezeit generiert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 25.

Es zeigt sich, dass auch nach 15 min Haltezeit pro Betriebspunkt kein stationärer Zustand identifiziert werden kann. Interessant ist, wie sich das Verhalten der Polarisationskurven bei den verschiedenen Haltezeiten ändert. Es zeigen sich drei charakteristische Ausprägungen der Polarisationskurve infolge steigender Haltezeiten.

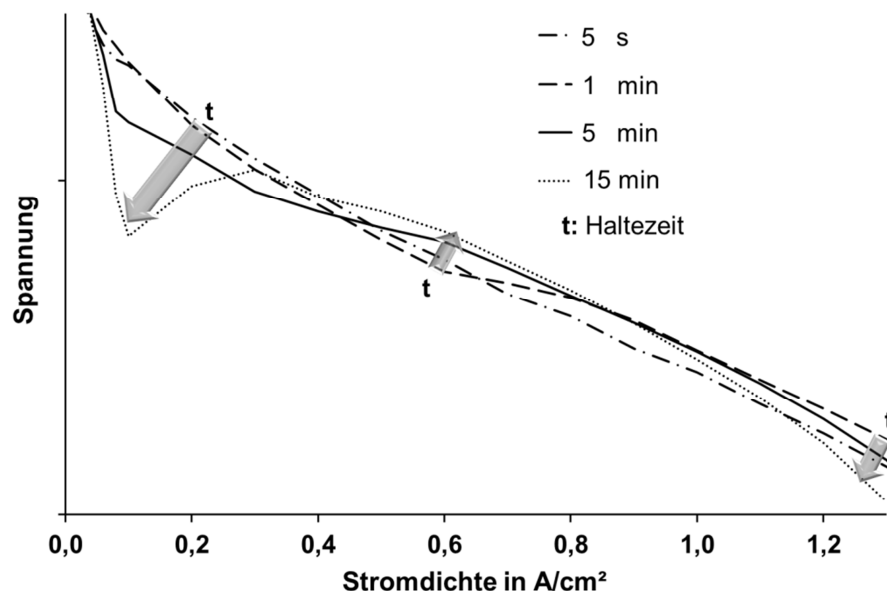


Abbildung 25: Polarisationskurven bei verschiedenen Haltezeiten der Betriebspunkte,

$$\phi'_{Luft} = 35 \% \text{ und } \phi'_{H_2} = 35 \%$$

Im Bereich geringer Stromdichten verschlechtert sich die Polarisationskurve infolge ansteigender Haltezeiten. Eine Erklärung hierfür kann das geringe Anfallen von Produktwasser und ein dadurch bedingtes Austrocknen der ionomeren Anteile der MEA sein. Das in der Kathodenelektrode entstehende Produktwasser könnte in diesem Betriebsbereich vorwiegend durch die Luft ausgetragen werden. Ein vollständiger Produktwasseraustrag mit dem Luftmassenstrom würde die Wasserdiffusion durch die Membran zur Anodenelektrode aufheben. Infolge eines anodenseitig geringen Wassergehaltes der ionomeren Anteile steigt der Protonenwiderstand und die Zellspannung sinkt. Die Auswirkungen der Elektroosmose steigen an, je geringer der Wassergehalt der ionomeren Anteile ist. Durch die Protonen werden Wassermoleküle in Richtung Kathodenelektrode transportiert, was über einen längeren Zeitraum

¹¹ Definition Wasserstoffverhältnis und Luftverhältnis, siehe 2.2.1 und 2.2.2

betrachtet eine anodenseitige Austrocknung der ionomeren Anteile zur Folge hat [Zawodzinski et al., 1993].

Im Bereich mittlerer Stromdichten ist ein Anstieg der Zellspannung mit zunehmender Haltezeit zu beobachten. Der Anstieg kann auf eine nun ausreichende Wasserproduktion zurückzuführen sein. Kathodenseitig liegt ausreichend Produktwasser vor, welches durch die Membran diffundieren kann und zu einem ausreichenden Wassergehalt der Anodenelektrode führt. Je länger dieser Zustand andauert, desto mehr Wasser kann von der Kathoden- zur Anodenseite diffundieren. Eine Verringerung des Protonenwiderstandes und ein Anstieg der Zellspannung sind die Folge.

Der Bereich hoher Stromdichten kann durch den starken Einfluss der Elektroosmose erklärt werden, vgl. Abbildung 20.

Um einen möglichen Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Abhängigkeit der Haltezeit der Betriebspunkte zu zeigen, wurden weitere Polarisationskurven mit niedriger relativer Luftfeuchte $\phi'_{Luft} = 8\%$ aufgenommen. Alle weiteren Parameter wurden konstant gehalten. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 26.

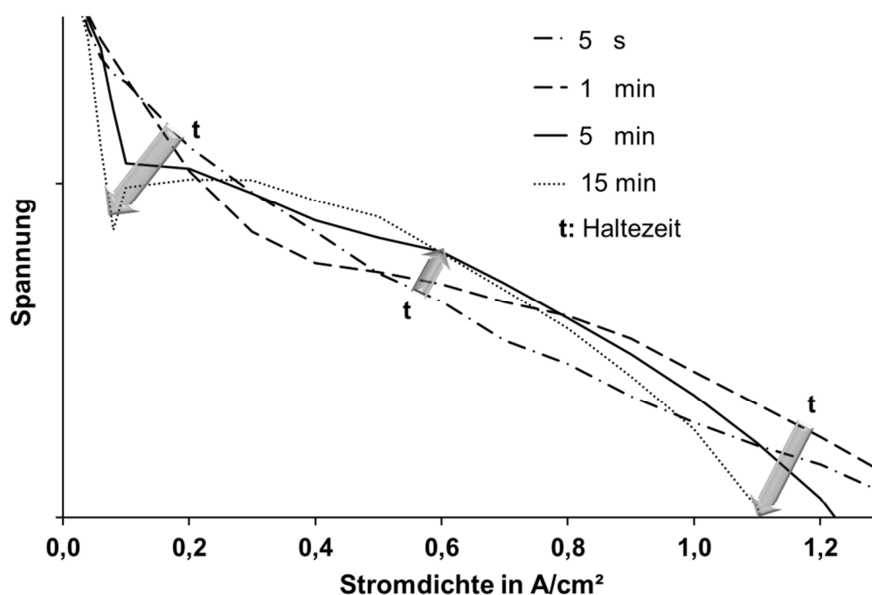


Abbildung 26: Polarisationskurven bei verschiedenen Haltezeiten der Betriebspunkte, $\phi'_{Luft} = 8\%$ und $\phi'_{H_2} = 35\%$

Tendenziell zeigen die Polarisationskurven mit niedriger Luftfeuchte ein ähnliches, allerdings auch ausgeprägteres Verhalten als die Polarisationskurven mit hoher Luftfeuchte. Das Ergebnis bekräftigt die zuvor erläuterte Erklärung bezüglich der Abhängigkeit der Polarisationskurven von der Haltezeit t der Betriebspunkte, denn eine niedrigere relative Feuchte der zugeführten Luft bedingt eine höhere Wasseraufnahmekapazität des Luftstromes. Unter diesen Bedingungen kann luftseitig mehr Produktwasser aus der Brennstoffzelle ausgetragen werden, was eine intensivere Austrocknung der ionomeren Anteile zur Folge hat.

Für nachfolgende Untersuchungen und Aufnahmen von Polarisationskurven wurde eine Haltezeit von 5 min pro Betriebspunkt determiniert. Diese Haltezeit entspricht einem reproduzierbaren Mittelwert der Zellspannungen aus Abbildung 25 und Abbildung 26.

6.3 Relative Gasfeuchten

Der Wassergehalt der ionomeren Anteile der MEA wird indirekt durch die relative Feuchte der zugeführten Gase bestimmt. Werden die Betriebsgase Luft und Wasserstoff der Brennstoffzelle unbefeuchtet zugeführt, haben die Gase einen Trocknungseffekt der ionomeren Anteile zur Folge [Hanke-Rauschenbach, 2007]. Das Produktwasser wird vorwiegend von der Luft aufgenommen und aus der Brennstoffzelle ausgetragen. Dieser Effekt wird verstärkt, je höher die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ist, da die Wasseraufnahmekapazität der Luft mit der Temperatur ansteigt [Reid, 1987].

Luftbefeuchtung

Nachfolgend wird gezeigt, welchen Einfluss die relative Luftfeuchte des einströmenden Luftmassenstroms ϕ'_{Luft} auf die Polarisationskurve der Brennstoffzelle hat.

Die Betriebsbedingungen für das Aufzeigen des Einflusses der Luftfeuchte ϕ'_{Luft} auf die Polarisationskurve sind: Relative Feuchte des Wasserstoffes $\phi'_{H_2} = 30\%$, Temperatur 70...80 °C, Wasserstoffverhältnis von 1,5, Luftverhältnis von 1,8. Der Druck beider Betriebsgase ist 2 bar. Das Ergebnis zeigt Abbildung 27.

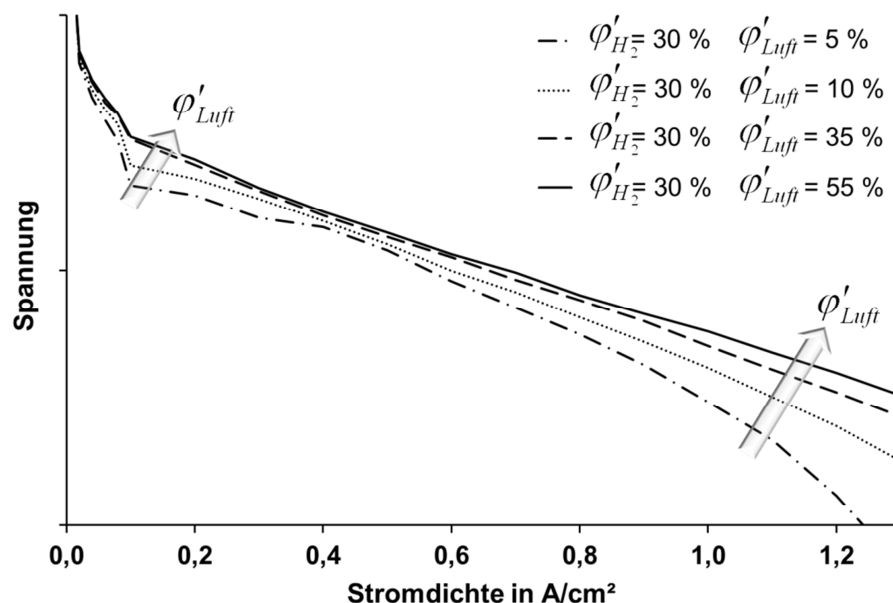


Abbildung 27: Polarisationskurven, Einfluss der relativen Luftfeuchte

Im Bereich von 0 bis 0,9 A/cm² wirkt sich eine Luftfeuchte über 35 % nicht weiter vorteilhaft auf die Polarisationskurve aus. Für Stromdichten über 0,9 A/cm² steigt die Zellspannung mit Erhöhung der relativen Luftfeuchte weiter an. Bei hohen Stromdichten verdeutlicht sich der Einfluss der Elektroosmose. Steigt der Wassermassenstrom

von der Anoden- zur Kathodenelektrode aufgrund der Elektroosmose an, so muss der entgegen gerichtete Wassermassenstrom durch Diffusion ebenfalls ansteigen, um eine ausreichende Befeuchtung der ionomeren Anteile weiterhin zu gewährleisten. Je feuchter die Luft ist, desto weniger Produktwasser kann die Luft beim Überströmen der aktiven Fläche aufnehmen. Das verbleibende Produktwasser kann durch die Membran zur Anodenelektrode diffundieren und einer Austrocknung der MEA durch Elektroosmose entgegenwirken.

In Abbildung 28 sind die gemessenen relativen Gasfeuchten der aus der Brennstoffzelle ausströmenden Gase für die Polarisationskurven $\phi'_{Luft} = 5\%$ und $\phi'_{Luft} = 55\%$ aus Abbildung 27 gezeigt.¹²

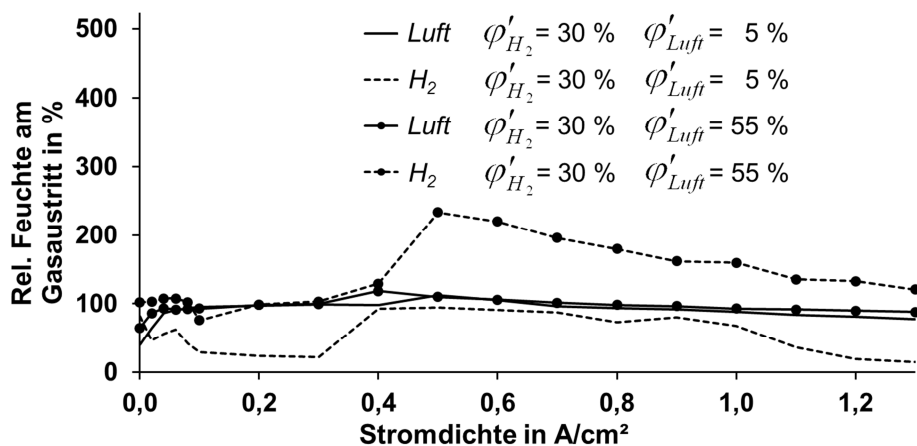


Abbildung 28: Relative Feuchten der luftseitigen und wasserstoffseitigen Gasströme bei Variation von ϕ'_{Luft} ¹²

Erkennbar ist, dass sich die relative Feuchte des ausströmenden Luftmassenstroms nur gering in Abhängigkeit von ϕ'_{Luft} ändert. Anders formuliert, die relative Feuchte am Gasaustritt der Luft ist nahezu unabhängig von der Eintrittsfeuchte, sie liegt bei 5 % und bei 55 % relativer Eintrittsfeuchte nahe 100 %. Für den untersuchten Bereich der Stromdichte ist eine relative Feuchte des ausströmenden Luftmassenstroms von 80...100 % zu sehen. Die Auswirkungen der Variation von ϕ'_{Luft} zeigen sich deutlicher anhand der relativen Feuchte des ausströmenden Wasserstoffes. Von 0,1...0,3 A/cm² liegt die relative Feuchte des Wasserstoffes bei $\phi'_{Luft} = 5\%$ durchschnittlich zwischen 25...40 %. Dies bedeutet, dass sehr wenig Wasser zwischen der Wasserstoff- und der Luftseite ausgetauscht wird. Ab 0,4 A/cm² steigt die relative Feuchte des ausströmenden Wasserstoffes bis auf ca. 90 % an und fällt mit steigender Stromdichte wieder ab. Ein Vergleich mit den Polarisationskurven aus Abbildung 27 zeigt einen Zusammen-

¹² Die relativen Gasfeuchten in Abbildung 28 und Abbildung 30 zeigen Werte über 100 %. Grundsätzlich sind Gasfeuchten über der Sättigungsgrenze nicht möglich. Die hier gezeigten Werte resultieren aus Messungen mit beheizten Abgasleitungen des Versuchsaufbaus. Die Gasaustritte der Laboreinzelle wurden auf 105 bis 120 °C beheizt, was ein Verdampfen möglicher Tropfen im Gas bewirken soll. Im Anschluss an das Verdampfen wurde die relative Gasfeuchte bei nun erhöhter Temperatur gemessen. Die Zelltemperatur der Laboreinzelle war jedoch geringer und betrug 70...80°C. Die gemessenen relativen Feuchten wurden auf die Zelltemperatur bezogen und dementsprechend umgerechnet. Vgl. Abbildung 21.

hang zwischen der gemessenen relativen Feuchte des ausströmenden Wasserstoffes und dem Verlauf der Polarisationskurve. Die Polarisationskurve $\phi'_{Luft} = 5\%$ fällt bei zunehmender Stromdichte zuerst sehr stark ab und nähert sich anschließend bei $0,4\text{ A/cm}^2$ der Polarisationskurve $\phi'_{Luft} = 55\%$ wieder an. Die Brennstoffzelle scheint sich mit steigender Stromdichte zu erholen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bis $0,3\text{ A/cm}^2$ kein oder nur geringfügig Produktwasser durch die MEA auf die Wasserstoffseite strömt. Bei Stromdichten $> 0,3\text{ A/cm}^2$ ist luftseitig entsprechend viel Produktwasser vorhanden, welches nicht ausschließlich von der Luft aufgenommen und aus der Brennstoffzelle ausgetragen wird. Das Produktwasser, welches nicht ausgetragen wird, kann durch die MEA zur Wasserstoffseite hin strömen. Strömt das Produktwasser durch die MEA bis zur wasserstoffseitigen GDL und wird vom Wasserstoff aufgenommen, so müssen die Membran und die ionomeren Anteile der Anodenelektrode einen hohen Wassergehalt aufzeigen. Aufgrund des hohen Wassergehaltes steigt die Protonenleitfähigkeit und infolge dessen die Polarisationskurve. Ab $0,4\text{ A/cm}^2$ fällt die relative Gasfeuchte des Wasserstoffes ab. Dies ist auf den Anstieg der Zelltemperatur zurückzuführen. Der Verlauf der Zelltemperatur ist für alle Untersuchungen identisch, die Temperatur steigt linear über der Stromdichte von 70 auf $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Für den Fall $\phi'_{Luft} = 55\%$ und Stromdichten $> 0,4\text{ A/cm}^2$ übersteigt die relative Gasfeuchte des ausströmenden Wasserstoffes die Sättigung. Das Ergebnis kann mit einer Sättigung des Wasserstoffes innerhalb der aktiven Fläche und vor dem Ausströmen aus der aktiven Fläche erklärt werden. Ist der über die aktive Fläche strömende Wasserstoff bereits mit Wasserdampf gesättigt bevor dieser aus der aktiven Fläche ausströmt, so erhöht sich der relative Wasseranteil im strömenden Gas aufgrund des weiteren Verbrauches von Wasserstoff entlang der Anodenelektrode. In dem Fall kann eine wasserstoffseitige Kondensation des Wassers auftreten. Zu beachten hierbei ist, dass auskondensierendes Wasser die Elektrode, die GDL und die Kanäle des Flussfeldes verstopfen kann. Die Wasserstoffversorgung der Anodenelektrode kann hierbei behindert werden, was zur Degradation durch Unterversorgung führt. Eine zu hohe relative Gasfeuchte des Wasserstoffes kann sich dementsprechend negativ auf die Lebensdauer der MEA auswirken. Gravierender wird dieser Effekt, wenn ein sinkender Temperaturgradient von Wasserstoffeintritt zu Wasserstoffaustritt vorliegt.

Eine Möglichkeit den optimalen Wasserhaushalt der MEA zu verfolgen, kann die Beobachtung des wasserstoffseitigen Gasaustrittes sein. Hierbei kann die relative Gasfeuchte des ausströmenden Gases ermittelt werden, welche $90\ldots 95\%$ betragen soll. Für diese Gasfeuchte ist sichergestellt, dass ohne auftretende Kondensation des Wasserdampfes der unter diesen Bedingungen maximal mögliche Wassermassenstrom durch die MEA zur Wasserstoffseite hin strömen und somit die ionomeren Anteile der MEA feucht halten kann.

Wasserstoffbefeuchtung

Für das Aufzeigen des Einflusses der relativen Feuchte des einströmenden Wasserstoffes φ'_{H_2} wurde die Brennstoffzelle bei einem Wasserstoffverhältnis von 1,5 und einem Luftverhältnis von 1,8 betrieben. Der Druck beider Betriebsgase betrug 2 bar. Es wurden vier Polarisationskurven für $\varphi'_{H_2} = 5\%$ und $\varphi'_{H_2} = 55\%$, bei einer Temperatur von 70...80 °C aufgenommen, siehe Abbildung 29.

Erwartungsgemäß wirkt sich eine steigende Befeuchtung des Wasserstoffes bei hohen Stromdichten leistungssteigernd auf die Brennstoffzelle aus. Bei konstanter Zellspannung ist eine höhere Stromdichte zu erreichen. Eine Befeuchtung des Wasserstoffes kann der Austrocknung durch Elektroosmose entgegenwirken. Der Einfluss von φ'_{H_2} ist über den gesamten Bereich der Stromdichte allerdings geringer als der Einfluss von φ'_{Luft} .

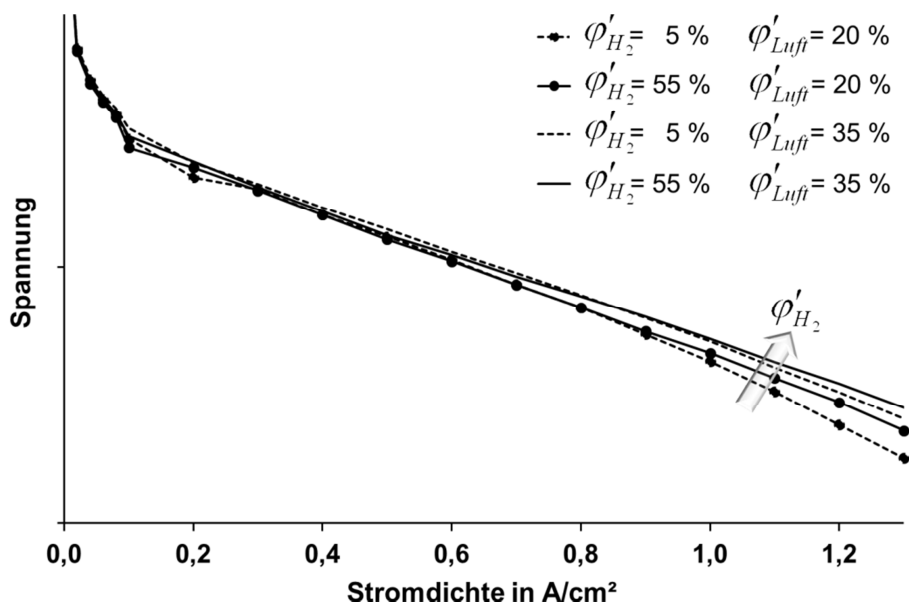


Abbildung 29: Polarisationskurven, Einfluss der relativen Feuchte des Wasserstoffes, bei verschiedenen Luftfeuchten.

Weiter ist zu sehen, dass der Einfluss der Befeuchtung des Wasserstoffes bei niedrigeren Luftfeuchten an Einfluss zunimmt. Das Verhalten kann auf den Trocknungseffekt der über die aktive Fläche strömenden Luft zurückzuführen sein. Kathodenseitig verbleibt weniger Produktwasser in der MEA, so dass der durch Diffusion bedingte Wassermassenstrom durch die MEA den entgegengerichteten und durch Elektroosmose hervorgerufenen Wassermassenstrom nicht ausreichend kompensieren kann.

Abbildung 30 zeigt die relativen Gasfeuchten der aus der Brennstoffzelle ausströmenden Gase.

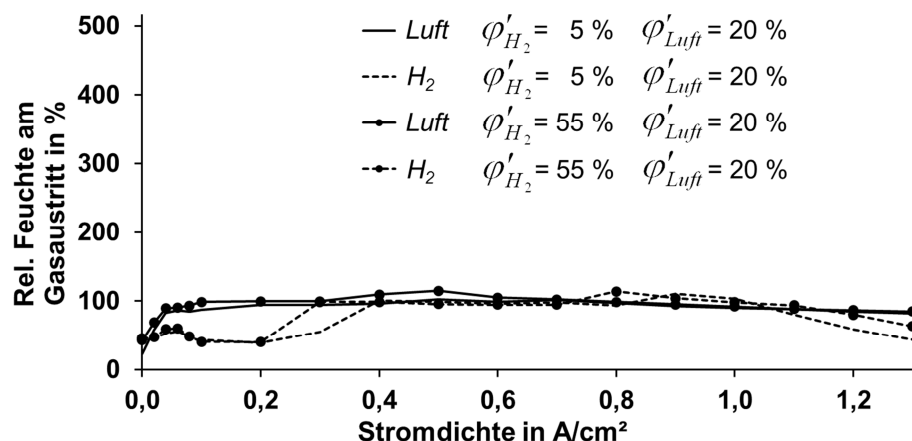


Abbildung 30: Relative Feuchten der luftseitigen und wasserstoffseitigen Gasströme bei Variation von ϕ'_{H_2} ¹²

Bei Stromdichten über 1 A/cm² ist ein Abfallen der relativen Feuchte des ausströmenden Wasserstoffes zu sehen, was das Abfallen der Polarisationskurven ebenfalls bei hohen Stromdichten erklären kann. Im Bereich 0...0,2 A/cm² betragen die relativen Feuchten des ausströmenden Wasserstoffes in beiden betrachteten Fällen etwa 45...60 %. Im Fall $\phi'_{H_2} = 5 \%$ bedeutet dies, dass das an der Kathodenelektrode entstehende Produktwasser durch die MEA auf die Wasserstoffseite strömt und die ionomeren Anteile der MEA dadurch befeuchtet. Denn allein durch den Verbrauch des Wasserstoffes ist eine relative Feuchte von 55 % relativer Feuchte des ausströmenden Wasserstoffes nicht zu erreichen.

Für den untersuchten Bereich der Stromdichte ist eine relative Feuchte des ausströmenden Luftmassenstroms von 85 bis 100 % zu sehen. Der Wertebereich entspricht dem der austretenden Luftfeuchte, welcher ebenfalls bei der Luftbefeuchtung gemessen wurde.

6.4 Strömungsführung der zugeführten Gase

Die Betriebsgase können verschieden über die aktive Fläche der Brennstoffzelle geführt werden. Bevorzugt werden die Betriebsgase in Gleich-, Kreuz- oder Gegenstrom über die aktive Fläche geleitet. Eine Gegenüberstellung von Polarisationskurven für die Gleich- und die Gegenstromführung der Betriebsgase bei verschiedenen relativen Gasfeuchten zeigt Abbildung 31.

Die Gegenstromstromführung der Betriebsgase zeigt eine deutlich bessere Leistungsfähigkeit gegenüber der Gleichstromführung. Die Zuführung der Betriebsgase im Gleichstrom kann zu einem geringen Wassergehalt der ionomeren Anteile am Eintritt der aktiven Fläche führen. Strömen die Betriebsgase entgegengesetzt über die aktive Fläche, wird ein gleichmäßigerer Wassergehalt der ionomeren Anteile entlang der aktiven Fläche erreicht, vgl. Abbildung 32.

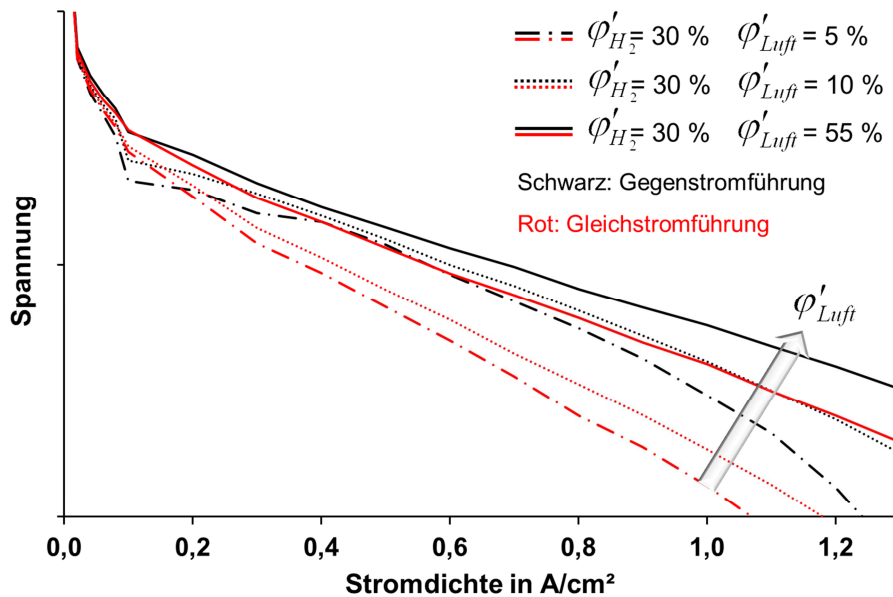


Abbildung 31: Polarisationskurve in Abhängigkeit der Strömungsführung und verschiedenen Luftfeuchten.

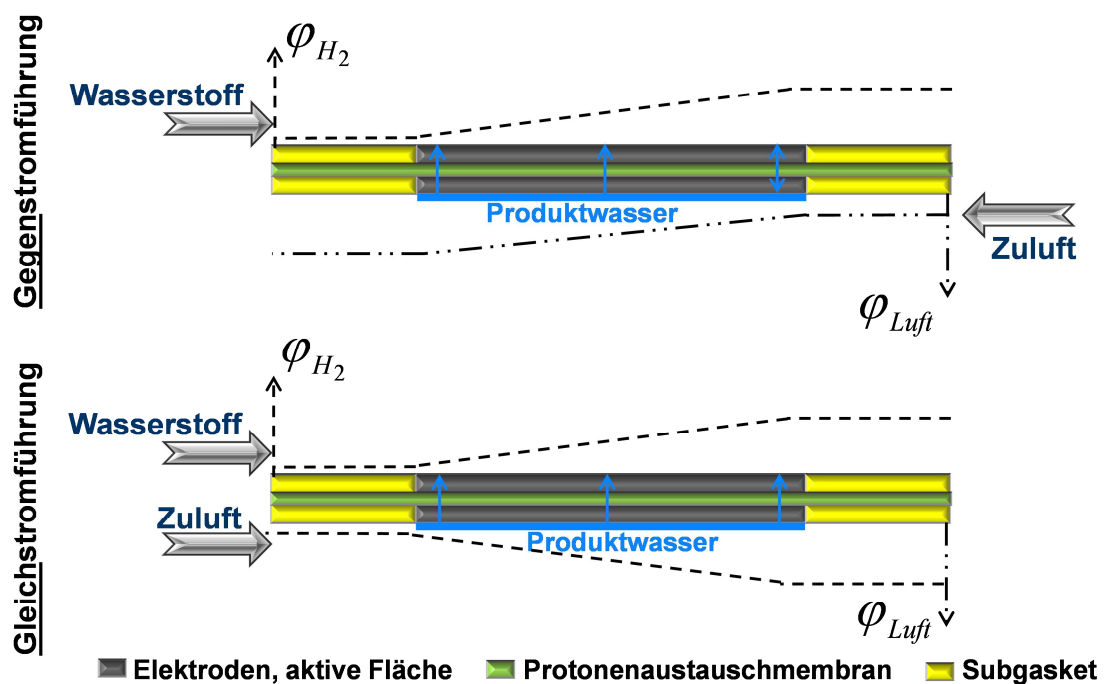


Abbildung 32: Relative Gasfeuchte entlang der aktiven Fläche für die Gegen- und die Gleichstromführung der Betriebsgase

Bei der Gegenstromführung nimmt die relative Gasfeuchte in beide Strömungsrichtungen zu. Die aktive Fläche ist gleichmäßiger befeuchtet als bei einer Gleichstromführung der Betriebsgase. Sowohl am Eintritt, als auch am Austritt der aktiven Fläche strömt bei Gegenstromführung mindestens eines der Gase mit einer hohen relativen Gasfeuchte. Eine hohe relative Gasfeuchte hat einen steigenden Wassergehalt der ionomeren Anteile zur Folge. Aufgrund eines hohen Wassergehaltes der ionomeren Anteile steigt die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle.

6.5 Gasdifferenzdruck

Im Betrieb der Brennstoffzelle steigt der Verbrauch von Reaktanden linear mit der Stromdichte an. Aufgrund einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit muss die Konzentration der Reaktanden an den Elektroden mit steigender Stromdichte abnehmen. Aus diesem Grund werden Brennstoffzellen oftmals mit Überdruck betrieben. Die Gaskonzentration an den Elektroden steigt mit Erhöhung des Betriebsdruckes.

Befindet sich in einem Brennstoffzellenaggregat eine in sich geschlossene H_2 -Rückführung, so wird die Wasserstoffseite meist mit einem Überdruck gegenüber der Luftseite von bis zu einigen hundert mbar beaufschlagt. Der Überdruck soll gewährleisten, dass bei einem Loch in einer MEA eines Brennstoffzellenstapels kein Sauerstoff in die H_2 -Rückführung gelangt. Durch eine erhöhte Sauerstoffkonzentration innerhalb der H_2 -Rückführung könnte ein zündfähiges Gasgemisch entstehen, welches ein Sicherheitsrisiko darstellt. Der Betrieb mit einem Gasdifferenzdruck, gerichtet von Wasserstoff- zur Luftseite, trägt somit zur Betriebssicherheit bei.

Der Gasdifferenzdruck wirkt direkt auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle. Abbildung 33 zeigt den Einfluss anhand gemessener Polarisationskurven bei verschiedenen Gasdifferenzdrücken. Die Betriebsbedingungen sind: Temperatur 75...80 °C, $\lambda_{Luft} = 1,8$ und $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\phi'_{Luft} = 35\%$ und $\phi'_{H_2} = 35\%$.

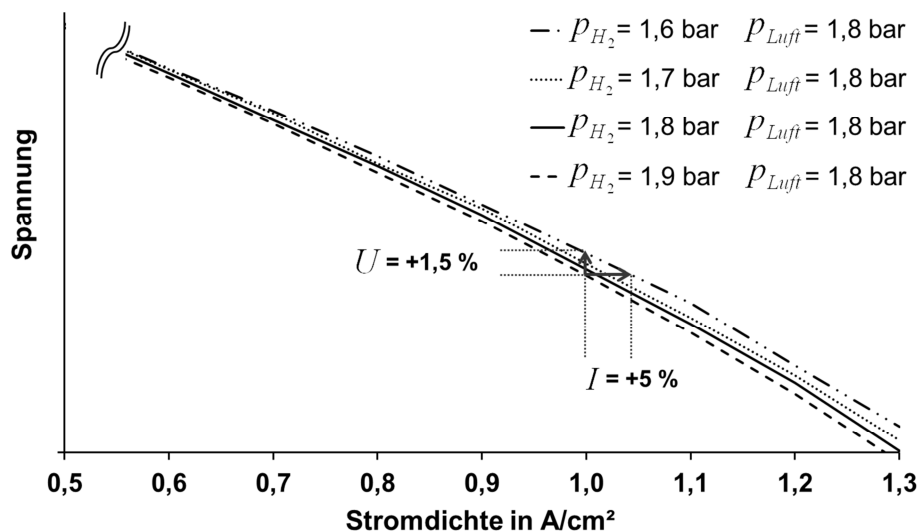


Abbildung 33: Auswirkung des Gasdifferenzdruckes, $\phi'_{Luft} = 35\%$ und $\phi'_{H_2} = 35\%$

Die Diffusion des Produktwassers von der Kathoden- zur Anodenelektrode wird gehemmt, wenn der wasserstoffseitige Druck ansteigt. Bei hohen Stromdichten kann der Trocknungseffekt durch die Elektroosmose begünstigt werden, da weniger Produktwasser zur Anodenelektrode strömt.

Je niedriger der Gasdifferenzdruck von der Wasserstoffseite zur Luftseite ist, desto höher ist die Leistung der Brennstoffzelle bei konstanter Zellspannung. Dieser Effekt kann genutzt werden, um in hohen Leistungsbereichen, bzw. bei hohen Stromdichten, den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle zu steigern bzw. bei einer festen Zellspannung eine höhere Stromdichte zu erreichen. Die Sicherheit darf dabei nicht außer Acht

gelassen werden. So bietet es sich an, einen leistungsabhängigen Differenzdruck einzustellen, welcher stets positiv von der Wasserstoffseite zur Luftseite gerichtet ist.

6.6 Alterung in Abhängigkeit der Luftfeuchte

Es wird vermutet, dass der Brennstoffzellenbetrieb mit einer geringen Luftfeuchte Auswirkungen auf das Degradationsverhalten der Brennstoffzelle haben kann. Zum Nachweis erhöhter Degradation aufgrund einer zu geringen Luftfeuchte, wurden zwei Laboreinzelzellen¹³ zeitgleich betrieben. Eine Zelle mit ausreichender Luftfeuchte und die zweite Zelle mit weniger Luftfeuchte. Die Betriebsbedingungen waren: $\phi'_{H_2} = 30 \%$, Zelltemperatur konstant $75 \text{ }^\circ\text{C}$, Wasserstoffverhältnis von 1,5 und Luftverhältnis von 1,8. Zelle 1 wurde mit einer Luftfeuchte $\phi'_{Luft} = 10 \%$ und Zelle 2 mit einer Luftfeuchte $\phi'_{Luft} = 35 \%$ betrieben. Beide Zellen haben zeitgleich einen automatisierten und 960 h langen Testzyklus durchlaufen. Während des Zyklus wurden die Zellspannungen beider Zellen von 0,9 V auf 0,5 V in 0,05 V Abständen schrittweise herabgesetzt. Die Haltezeit pro Betriebspunkt war 5 min. Vor der Untersuchung wurde für beide Laboreinzelzellen eine Polarisationskurve als Referenz mit identischen Bedingungen aufgenommen. Diese Referenzmessung wurde nach 960 h Zyklusbetrieb wiederholt. Die Polarisationskurven beider Zellen wurden nach 960 h Betriebszeit den Referenz-Polarisationskurven zum Zeitpunkt 0 h gegenübergestellt. Aus der Gegenüberstellung der Polarisationskurven ergibt sich eine prozentuale Abweichung der Zellspannungen, welche in Abbildung 34 zu sehen ist.

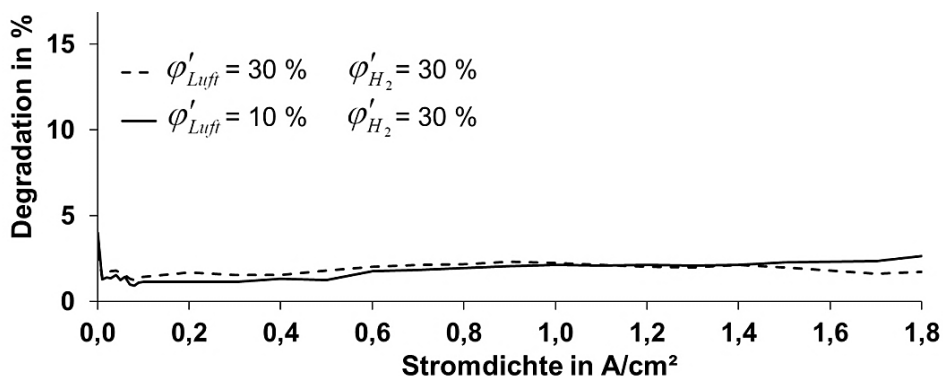


Abbildung 34: Degradation nach 960 h Zyklusbetrieb, Vergleich zwischen Betrieb mit $\phi'_{Luft} = 30 \%$ und $\phi'_{Luft} = 10 \%$

Beide Laboreinzelzellen zeigen in Abhängigkeit der Stromdichte eine etwa identische Degradation von 3 bis 4,5 %. Da keine eindeutige Unterscheidung zu erkennen ist, wird davon ausgegangen, dass der Betrieb des untersuchten MEA-Typs mit geringen Luftfeuchten und Betriebszeiten unter 900 h nur geringfügig Einfluss auf das Alterungsverhalten hat.

¹³ Für diese Messungen wurden Laboreinzelzellen mit einem 50 cm^2 großem Mäander-Flussfeld verwendet. Der prinzipielle Aufbau entspricht dem der zuvor beschriebenen Laboreinzelzelle.

7 Modellbildung eines Stoffübertragers

Dieses Kapitel beschreibt die Modellbildung eines Stoffübertragers am Beispiel einer Gasbefeuchtungsapparatur. Neben der Klimatechnik und den Gaskonditionierungsverfahren spielt die Gasbefeuchtung in der Brennstoffzellentechnologie eine bedeutende Rolle. Heutige Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen benötigen vorkonditionierte Betriebsgase. Insbesondere, wenn Brennstoffzellen mit Luft anstatt reinem Sauerstoff betrieben werden, besteht die Gefahr, dass der Trocknungseffekt des kathodenseitig zugeführten Luftmassenstroms der Membran Wasser entzieht. Um den Trocknungseffekt zu begrenzen, werden Gasbefeuchtungsapparaturen verwendet. Diese Gasbefeuchtungsapparaturen sind meist passive Peripherieelemente. Die Regelung der Luftfeuchte geschieht durch Öffnen und Schließen eines zur Befeuchtungsapparatur parallelen Strömungspfades, dem Bypass-Strömungspfad, siehe Abbildung 35.

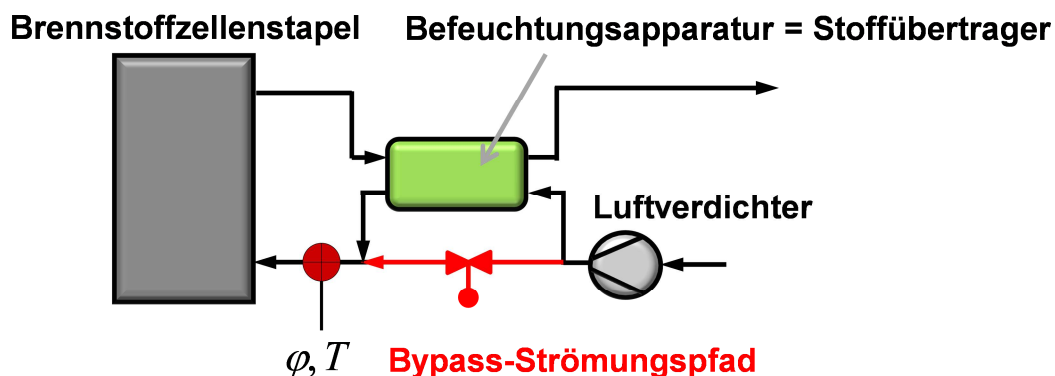


Abbildung 35: Regelungsprinzip der Luftbefeuchtung eines PEM-Brennstoffzellenstapels

Die Regelung erhält das Ist-Signal von einem Feuchte- und einem Temperatursensor, welche im Pfad nach der Befeuchtungsapparatur und vor der Brennstoffzelle integriert sind.

Die Betriebscharakteristik der Befeuchtungsapparatur ändert sich mit

- dem Betriebspunkt und der Produktwasserbildung der Brennstoffzelle,
- den relativen Gasfeuchten der einströmenden Gase,
- dem trockenen Luftmasseneintrittsstrom vom Luftverdichter her strömend,
- dem trockenen Luftmassenstrom von der Brennstoffzelle her strömend,
- den Gastemperaturen,
- der Temperatur der Apparatur,
- der wirksamen Übertragungsfläche der Apparatur,
- der Dicke der Übertragungsfläche,
- den Betriebsdrücken und
- den Druckverlusten der Gase über die Apparatur.

Die aufgezählten Größen können sich gegenseitig so beeinflussen, dass eine dynamische und exakte Regelung der Luftfeuchte nur schwierig zu erreichen ist. Bisher ist kein analytisches Modell bekannt, welches eine derartige Befeuchtungsapparatur abbilden kann und eine analytische Berechnung der relativen Feuchte am luftseitigen Eintritt der Brennstoffzelle erlaubt. Die Modellbildung dieser Art Befeuchtungsapparatur ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

Ein analytisches Modell der Befeuchtungsapparatur ermöglicht es, die bisher notwendige Sensorik zur Gasbefeuchtung anteilig bis gänzlich zu ersetzen. Die Verwendung einer prädiktiven modellbasierten Vorsteuerung der Gasbefeuchtung verspricht weiterhin eine verbesserte Dynamik der Befeuchtungsregelung.

7.1 Stofftransport

Stofftransportprozesse sind in der Natur allgegenwärtig und spielen bei einer Vielzahl von verfahrenstechnischen Prozessen, in welchen der Zustand von Stoffgemischen verändert wird, eine wesentliche Rolle. Insbesondere sind das physikalische Trennverfahren und zahlreiche chemische Reaktionen.

Unter dem Begriff Stofftransport wird allgemein der Transport einer oder mehrerer Komponenten eines Gemisches fluider oder fester Stoffe innerhalb einer Phase¹⁴ und auch über Phasengrenzen hinweg verstanden. Der Stofftransport innerhalb einer Phase bis an die Phasengrenzfläche wird als Stoffübergang bezeichnet, während der Stofftransport über eine Phasengrenzfläche hinweg als Stoffdurchgang beschrieben wird. Der Stoffdurchgang wird mit dem Stoffdurchgangskoeffizienten k , der Stoffübergang mit dem Stoffübergangskoeffizienten β beschrieben [Schlünder 1984].

Eine generelle Eigenschaft von Stofftransportproblemen besteht darin, dass der interessierende Stoff in dem betrachteten Medium ungleichmäßig verteilt sein kann. Diese ungleichmäßige Verteilung wird durch Konzentrationsgradienten beschrieben, wobei die Gradienten selbst die treibenden Kräfte für den Stofftransport sind.

Eine makroskopisch wahrnehmbare Relativbewegung einzelner Stoffe in einer Phase wird allgemein als Diffusion bezeichnet. Bezogen auf eine Fläche, innerhalb welcher eine Diffusion senkrecht zur Fläche stattfindet, ergibt sich die Diffusionsstromdichte j . Die Diffusionsstromdichte kann mit dem Fickschen Gesetz berechnet werden,

$$\vec{j} = -D \cdot \text{grad } c \quad 7.1$$

Für die massenbezogene Diffusionsstromdichte gilt,

¹⁴ Unter dem Begriff Phase wird der Bereich eines Systems verstanden, in welchem jedem Volumenelement eindeutige Werte der thermodynamischen Variablen Druck, Temperatur, Konzentration, etc. zugeordnet werden kann. In einer Phase sind keine sprunghaften, sondern ausschließlich stetige Änderungen dieser Größen erlaubt. Sprunghafte Änderungen dieser Größen können an der Grenzschicht zweier Phasen - der Phasengrenzschicht - entstehen.

$$J = -D \cdot \frac{\Delta c}{\delta} \cdot M_{\text{Stoff}} \quad 7.2$$

[Baehr, 2006]. D ist der Diffusionskoeffizient, $\frac{\Delta c}{\delta}$ der Konzentrationsgradient, M_{Stoff} die molare Masse des betrachteten Stoffes und δ die Wegstrecke der Diffusion.

Fortführend soll der Fall des Stofftransports durch einen Separator betrachtet werden. Zwei Stoffströme \dot{n}_1 und \dot{n}_2 sind durch den Separator voneinander getrennt. Beide Stoffströme sollen binäre Gemische mit den zwei Komponenten \dot{n}_a und \dot{n}_b sein:

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_{1a} + \dot{n}_{1b} = \dot{V}_1 \cdot (c_{1a} + c_{1b}) \quad \text{und} \quad 7.3$$

$$\dot{n}_2 = \dot{n}_{2a} + \dot{n}_{2b} = \dot{V}_2 \cdot (c_{2a} + c_{2b}) \quad 7.4$$

mit \dot{V} als Volumenstrom und c als Konzentration. Der Separator ist für die Komponenten \dot{n}_b durchlässig und undurchlässig für die Komponenten \dot{n}_a , vgl. Abbildung 36.

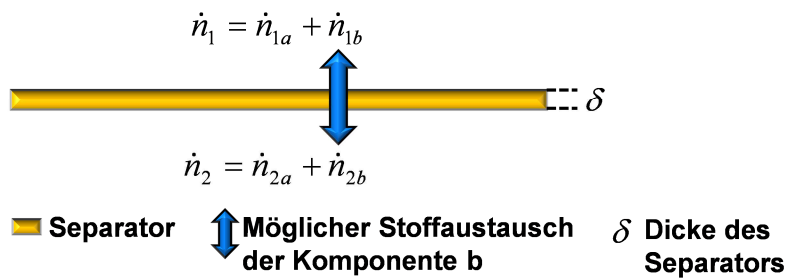


Abbildung 36: Zwei Stoffströme getrennt durch einen Separator

Für diesen Fall soll der Stofftransport der Komponente \dot{n}_b in Abhängigkeit der relativen Strömungsrichtungen von \dot{n}_1 zu \dot{n}_2 mit dimensionslosen Kenngrößen beschrieben werden.

Die Komponente \dot{n}_a kann als Schleppmittel für die Komponente \dot{n}_b aufgefasst werden. Aus dem Verhältnis von \dot{n}_b zu \dot{n}_a wird eine Beladung x des Schleppmittels mit \dot{n}_b abgeleitet. Aus den Gleichungen 7.3 und 7.4 folgt

$$x_1 = \frac{\dot{n}_{1b}}{\dot{n}_{1a}} = \frac{c_{1b}}{c_{1a}} \quad \text{und} \quad 7.5$$

$$x_2 = \frac{\dot{n}_{2b}}{\dot{n}_{2a}} = \frac{c_{2b}}{c_{2a}} \quad 7.6$$

Während des Überströmens der Stoffströme \dot{n}_1 und \dot{n}_2 über die Fläche des Separators findet ein Stoffaustausch der Komponenten \dot{n}_b statt, wogegen die Stoffströme der Komponenten \dot{n}_a konstant bleiben. Die Komponenten \dot{n}_a bleiben dann konstant, wenn der Separator für die Komponente \dot{n}_a durchlässig ist, jedoch kein Konzentrationsgra-

dient vorliegt, $\frac{\Delta c_{1a,2a}}{\delta} = 0$ oder der Separator schlicht keinen Stofftransport für die Komponenten \dot{n}_a zulässt.

Die über die Fläche des Separators ein- und austretenden Stoffströme \dot{n}_1 und \dot{n}_2 können sich somit ausschließlich durch ihre Komponente \dot{n}_b unterscheiden. In Abbildung 37 ist eine allgemeine Darstellung der in einen Separator ein- und austretenden Stoffströme, ohne Berücksichtigung der Strömungsführung \dot{n}_1 zu \dot{n}_2 , gezeigt. Strichgrößen beschreiben den Stoffstrom am Eintritt und Doppelstrichgrößen den Stoffstrom am Austritt des Separators.

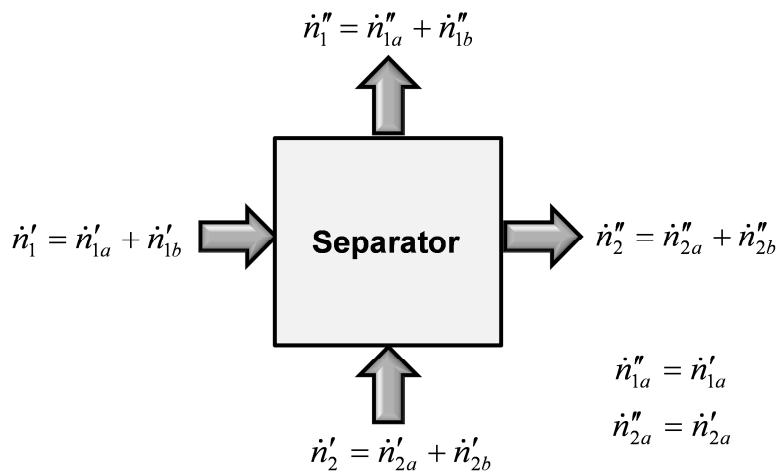


Abbildung 37: Ein- und ausströmende Stoffströme entlang des Separators, unabhängig von der Strömungsrichtung der Stoffströme zueinander.

Aufgrund der Forderung, dass die Komponenten \dot{n}_a während des Überströmens der Fläche des Separators konstant bleiben, folgt

$$\dot{n}_{1a}'' = \dot{n}_{1a}' \quad \text{und} \quad 7.7$$

$$\dot{n}_{2a}'' = \dot{n}_{2a}' . \quad 7.8$$

Der durch den Separator übertragene Stoffstrom $\Delta \dot{n}_b$ der Komponenten \dot{n}_b kann durch eine Bilanzierung der beiden Stoffströme \dot{n}_1 und \dot{n}_2 ermittelt werden,

$$\Delta \dot{n}_{1b} = \dot{n}_1' - \dot{n}_1'' = (\dot{n}_{1a}' + \dot{n}_{1b}') - (\dot{n}_{1a}'' + \dot{n}_{1b}'') = \dot{n}_{1b}' - \dot{n}_{1b}'' \quad 7.9$$

$$\Delta \dot{n}_{2b} = \dot{n}_2' - \dot{n}_2'' = (\dot{n}_{2a}' + \dot{n}_{2b}') - (\dot{n}_{2a}'' + \dot{n}_{2b}'') = \dot{n}_{2b}' - \dot{n}_{2b}'' . \quad 7.10$$

Aufgrund des Stoffaustausches zwischen \dot{n}_{1b} und \dot{n}_{2b} nimmt einer dieser beiden Stoffströme ab und infolge dessen der andere Stoffstrom zu. Die Stoffströme müssen somit mit unterschiedlichen Vorzeichen versehen werden. Mit Berücksichtigung der Vorzeichenkonvention aufgrund der bisher undefinierten Strömungsrichtungen von $\Delta \dot{n}_{1b}$ und $\Delta \dot{n}_{2b}$ folgt,

$$\Delta \dot{n}_b = \Delta \dot{n}_{1b} = -\Delta \dot{n}_{2b} . \quad 7.11$$

Aus den Gleichungen 7.5, 7.6 und 7.9, 7.10 folgt der übertragene Stoffstrom $\Delta \dot{n}_b$ in Abhängigkeit der Komponenten \dot{n}'_a (Schleppmittel),

$$\Delta \dot{n}_b = \dot{n}'_{1b} - \dot{n}''_{1b} = \frac{c'_{1b}}{c'_{1a}} \cdot \dot{n}'_{1a} - \frac{c''_{1b}}{c'_{1a}} \cdot \dot{n}'_{1a} = (c'_{1b} - c''_{1b}) \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{c'_{1a}} \quad 7.12$$

$$-\Delta \dot{n}_b = \dot{n}'_{2b} - \dot{n}''_{2b} = \frac{c'_{2b}}{c'_{2a}} \cdot \dot{n}'_{2a} - \frac{c''_{2b}}{c'_{2a}} \cdot \dot{n}'_{2a} = (c'_{2b} - c''_{2b}) \cdot \frac{\dot{n}'_{2a}}{c'_{2a}} \quad 7.13$$

Für die Ermittlung einer funktionalen Abhängigkeit der Stoffübertragung wird zuerst ein infinitesimales Flächenelement dA des Separators betrachtet, vgl. Abbildung 38.

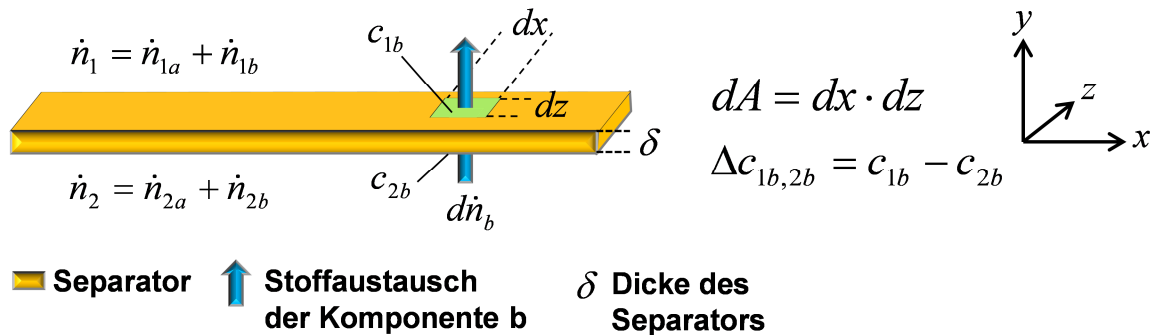


Abbildung 38: Infinitesimales Flächenelement des Separators

Der Stofftransport $d\dot{n}$ durch das Flächenelement dA kann mit den Gleichungen

$$d\dot{n}_b = dc_{1b} \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{c'_{1a}} \quad 7.14$$

für die infinitesimale Konzentrationsänderung von \dot{n}_{1b} ,

$$d\dot{n}_b = -dc_{2b} \cdot \frac{\dot{n}'_{2a}}{c'_{2a}} \quad 7.15$$

für die infinitesimale Konzentrationsänderung von \dot{n}_{2b} und

$$d\dot{n}_b = -D_{eff} \frac{\Delta c_{1b,2b}}{\delta} \cdot dx \cdot dz \quad \text{mit} \quad \Delta c_{1b,2b} = c_{1b} - c_{2b} \quad 7.16$$

für den infinitesimal übertragenen Stoffstrom von \dot{n}_2 zu \dot{n}_1 beschrieben werden.

Gleichung 7.16 steht hierbei stellvertretend für die Permeation des Stoffstromes \dot{n}_b vom Stoffstrom \dot{n}_{2b} zum Stoffstrom \dot{n}_{1b} . Es wird ein Diffusionskoeffizient D_{eff} verwendet, welcher sowohl die Stoffdiffusion als auch die Stoffabsorption und die Stoffdesorption beinhaltet, vgl. Abbildung 39.

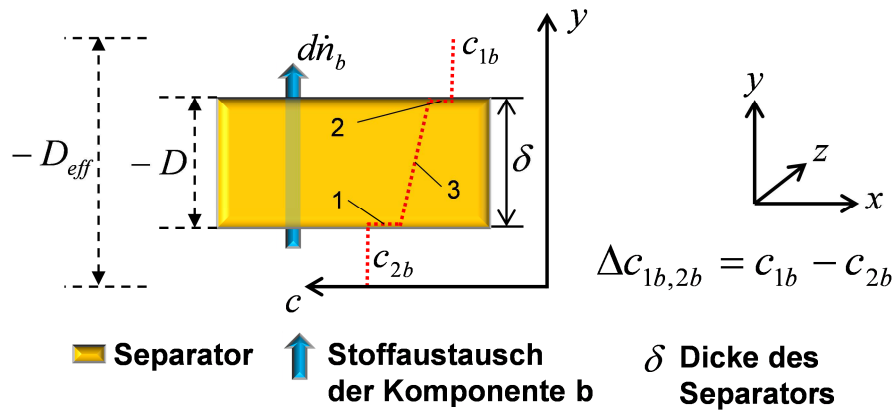


Abbildung 39: Prinzipielle Darstellung der Permeation, Konzentrationsänderung entlang des Stoffübergangs: 1 Absorption, 2 Desorption, 3 Diffusion

Der Diffusionskoeffizient bezogen auf die Diffusionsstrecke δ kann nach [Schlünder, 1984] umgeformt werden zum Stoffübergangskoeffizienten β . Es folgt $\beta_{eff} = \frac{D_{eff}}{\delta}$.

Das Eliminieren des übertragenen Stoffstromes $d\dot{n}_b$ durch Gleichsetzen der Gleichungen 7.14 und 7.15 mit Gleichung 7.16 liefert zwei Gleichungen für die differentielle Konzentrationsänderung der Stoffströme \dot{n}_{1b} und \dot{n}_{2b} .

$$dc_{1b} = -\beta_{eff} (c_{1b} - c_{2b}) \cdot \frac{c'_{1a}}{\dot{n}'_{1a}} \cdot dx \cdot dz \quad 7.17$$

$$dc_{2b} = \beta_{eff} (c_{1b} - c_{2b}) \cdot \frac{c'_{2a}}{\dot{n}'_{2a}} \cdot dx \cdot dz \quad 7.18$$

Bedingt durch eine mögliche Konzentrationsänderung in x- und z-Richtung - vgl. Abbildung 38 -, sind die differentiellen Konzentrationsänderungen dc_{1b} und $-dc_{2b}$ nun abhängig von der Richtung der Konzentrationsänderung über der Fläche des Separators. An dieser Stelle muss daher unterschieden werden, in welche Richtung \dot{n}_2 und \dot{n}_1 relativ zueinander strömen. Strömen beide Stoffströme entlang einer Richtung - bspw. in x-Richtung -, so bedingt dies eine Gleich- oder eine Gegenströmung der Stoffströme \dot{n}_2 und \dot{n}_1 . Die Abhängigkeit der Konzentrationsänderung reduziert sich auf dx . In diesem Fall ist die Konzentrationsänderung unabhängig von dz . Die Koordinate z wird zu einem Proportionalitätsfaktor, welcher erlaubt die Abhängigkeit der Konzentrationsänderung über die Fläche mit dA auszudrücken, $dA = dx \cdot z$.

Eine sich kreuzende Strömung, bspw. $^x\vec{n}_2$ und $^z\vec{n}_1$ bedingt eine Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von dx und dz . Die Berechnung dieses Falles ist komplexerer Natur, weshalb sich vorerst auf die Abhängigkeit der Konzentrationsänderung von dx beschränkt wird. Die Kreuzstromführung wird anschließend separat betrachtet.

Für die Gegenstromführung und die Gleichstromführung der Stoffströme wird zur Ermittlung der differentiellen Konzentrationsdifferenz $\Delta c_{1b,2b} = c_{1b} - c_{2b}$ die Gleichung 7.18 von Gleichung 7.17 subtrahiert.

$$d(c_{1b} - c_{2b}) = \left(-\frac{c'_{1a}}{\dot{n}'_{1a}} - \frac{c'_{2a}}{\dot{n}'_{2a}} \right) \cdot \beta_{eff} \cdot (c_{1b} - c_{2b}) \cdot dA \quad 7.19$$

Durch Umformen entsteht eine Differentialgleichung, welche den Verlauf der Konzentrationsdifferenz entlang des Separators in x-Richtung zeigt.

$$\frac{d(c_{1b} - c_{2b})}{c_{1b} - c_{2b}} = \left(-\frac{c'_{1a}}{\dot{n}'_{1a}} - \frac{c'_{2a}}{\dot{n}'_{2a}} \right) \cdot \beta_{eff} \cdot dA ; \text{ mit } dA = z \cdot dx \quad 7.20$$

Die Integration dieser Gleichung innerhalb der Grenzen $0 \rightarrow A$ zeigt die Relation zwischen der Fläche, den Volumenströmen mit $\frac{1}{\dot{V}'_{1a}} = \frac{c'_{1a}}{\dot{n}'_{1a}}$, $\frac{1}{\dot{V}'_{2a}} = \frac{c'_{2a}}{\dot{n}'_{2a}}$ sowie den Konzentrationsdifferenzen an den Stoffein- und Stoffaustritten des Separators. Bezüglich der relativen Strömungsrichtung von \dot{n}_2 zu \dot{n}_1 muss vor der Integration von Gleichung 7.20 eine Fallunterscheidung hinsichtlich der Strömungsrichtung Gegenstrom- und Gleichstromführung der Stoffströme durchgeführt werden:

1. Gegenstromführung der Stoffströme

Abbildung 40 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf und die Integrationsgrenzen für die Gegenstromführung der Stoffströme.

Aufgrund $^{-x} \vec{n}_1$ und $^x \vec{n}_2$ folgt für die Volumenströme der Schleppmittel: $-\dot{V}'_{1a}$, \dot{V}'_{2a}

$$\int_{0: c'_{1b}-c'_{2b}}^{A: c'_{1b}-c'_{2b}} \frac{d(c_{1b} - c_{2b})}{c_{1b} - c_{2b}} = \int_0^A \left(-\frac{1}{-\dot{V}'_{1a}} - \frac{1}{\dot{V}'_{2a}} \right) \cdot \beta_{eff} \cdot dA \quad 7.21$$

Die Integration ergibt:

$$\ln \left(\frac{c'_{1b} - c''_{2b}}{c''_{1b} - c'_{2b}} \right) = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} - \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{2a}} \quad 7.22$$

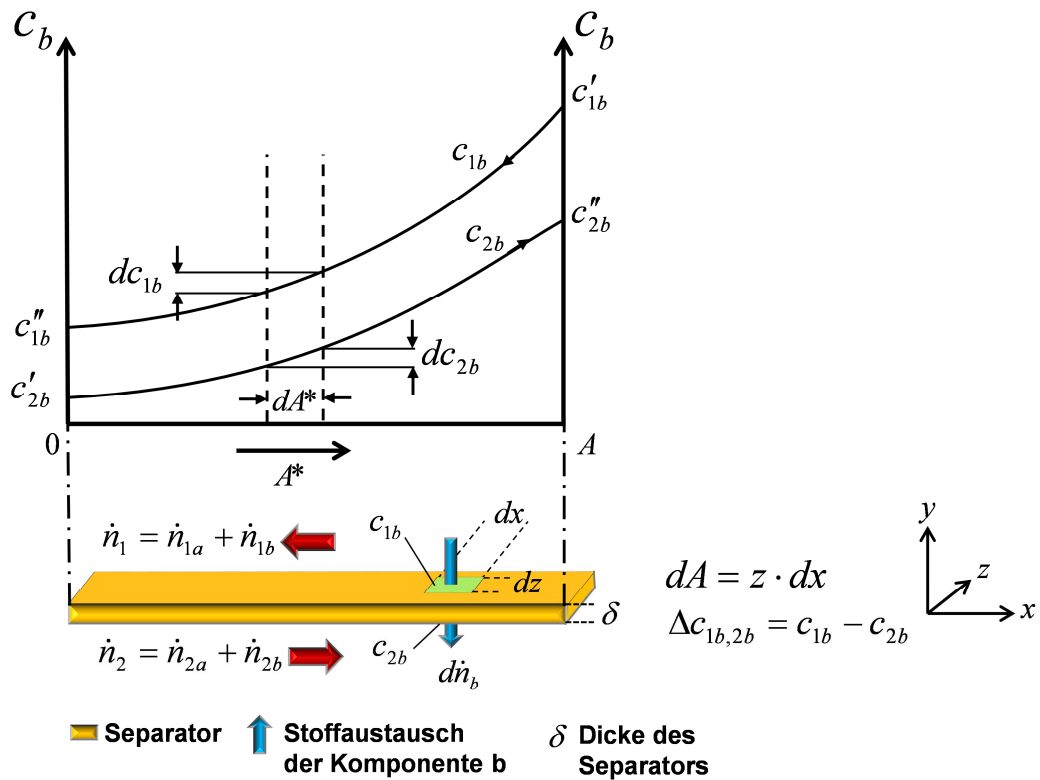


Abbildung 40: Stoffübertrager, Gegenströmung und Konzentrationsverlauf

2. Gleichstromführung der Stoffströme

Abbildung 41 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf und die Integrationsgrenzen für die Gleichstromführung der Stoffströme.

Aufgrund ${}^x \vec{n}_1$ und ${}^x \vec{n}_2$ folgt für die Volumenströme der Schleppmittel: \dot{V}'_{1a} , \dot{V}'_{2a}

$$\int_{0: c'_{1b}-c'_{2b}}^{A: c''_{1b}-c''_{2b}} \frac{d(c_{1b} - c_{2b})}{c_{1b} - c_{2b}} = \int_0^A \left(\frac{1}{\dot{V}'_{1a}} + \frac{1}{\dot{V}'_{2a}} \right) \cdot \beta_{eff} \cdot dA \quad 7.23$$

Die Integration ergibt:

$$\ln \left(\frac{c''_{1b} - c''_{2b}}{c'_{1b} - c'_{2b}} \right) = - \left(\frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} + \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{2a}} \right) \quad 7.24$$

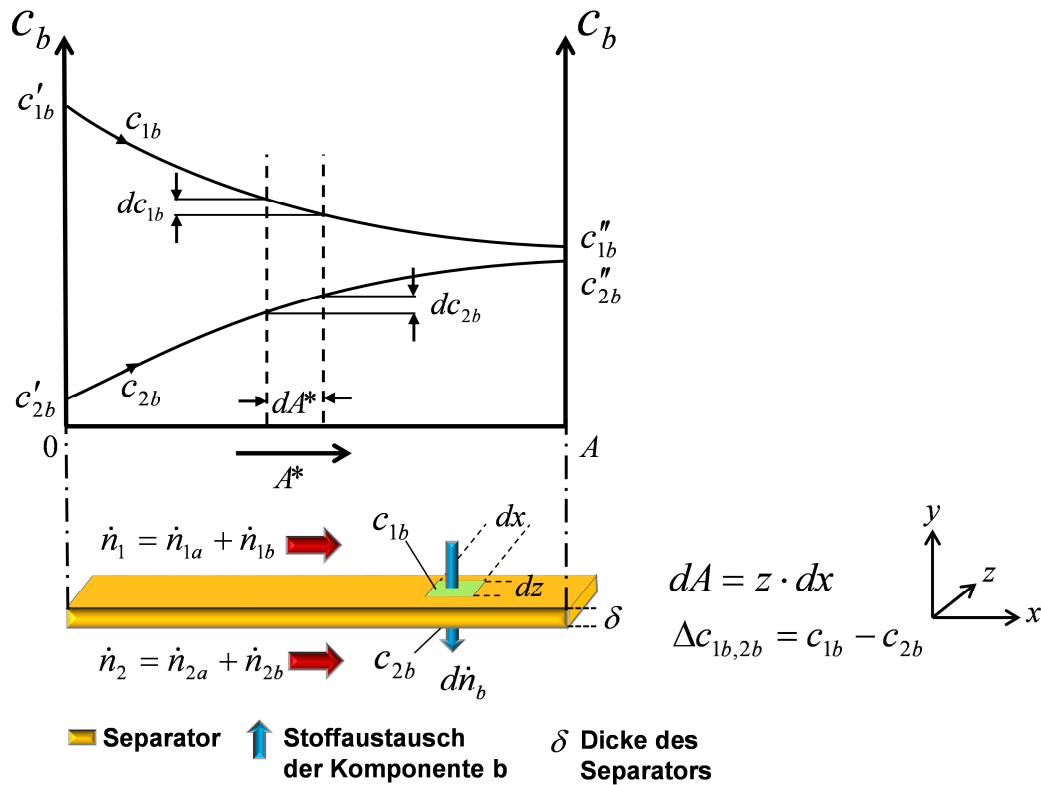


Abbildung 41: Stoffübertrager, Gleichströmung und Konzentrationsverlauf

Nach dem Buckingham Π -Theorem lassen sich n dimensionsbehaftete physikalische Größen auf $n - r$ dimensionslose Kenngrößen reduzieren, wenn sich aus r physikalischen Grundgrößen die Einheiten der n dimensionsbehafteten physikalischen Größen ableiten lassen [Spurk, 1999] [Buckingham, 1914]. Durch Überlegungen zu den Abhängigkeiten der Stoffübertragung, wurden $n=5$ dimensionsbehaftete physikalische Größen erarbeitet,

$$\Delta \dot{n} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]; c'_{1b} - c'_{2b} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]; \beta_{\text{eff}} \cdot A \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \text{m}^2 = \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]; \dot{V}'_{1a} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]; \dot{V}'_{2a} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right].$$

Der durch die wirksame Übertragungsfläche A des Separators übertragene Stoffstrom $\Delta \dot{n}$ und die Konzentrationsdifferenz der einströmenden Volumenströme $c'_{1b} - c'_{2b}$ sind hierbei $r = 2$ physikalische Größen, aus denen die weiteren drei dimensionsbehafteten physikalischen Größen abgeleitet werden können. Daraus resultierend können drei dimensionslose Kenngrößen für die Stoffübertragung abgeleitet werden:

1. Die dimensionslose Konzentrationsänderung

$$\eta_{\Delta 1} = \frac{\Delta \dot{n}_b}{\dot{V}'_{1a} \cdot (c'_{1b} - c'_{2b})} = \frac{(c'_{1b} - c''_{1b}) \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{c'_{1a}}}{\dot{V}'_{1a} \cdot (c'_{1b} - c'_{2b})} = \frac{c'_{1b} - c''_{1b}}{c'_{1b} - c'_{2b}} \quad 7.25$$

2. Die dimensionslose Übertragungsfähigkeit NTU (Number Of Transfer Units)

$$NTU_1 = \frac{\beta_{\text{eff}} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\dot{V}'_{1a}} = \frac{\rho_1^{\text{mol}}}{\dot{n}_1} \quad [\text{Schlünder, 1984}] \quad 7.26$$

3. Das dimensionslose Verhältnis der Schleppmittel-Volumenströme

$$Br_1 = \frac{\dot{V}'_{1a}}{\dot{V}'_{2a}} \quad 7.27$$

Ist $\dot{V}'_{1a} < \dot{V}'_{2a}$, so kann η_{Δ} als Wirkungsgrad der Stoffübertragung bzw. der Stoffübertragungsapparatur betrachtet werden. η_{Δ} stellt in diesem Fall den tatsächlich übertragenen Stoffstrom zu dem, bei unendlich großer Stoffübertragungsfläche, übertragbaren Stoffstrom dar.

Die Betriebscharakteristik lässt sich ebenso basierend auf den Parametern des 2. Stoffstromes ausdrücken:

$$\eta_{\Delta 2} = \frac{\dot{V}'_{1a}}{\dot{V}'_{2a}} \cdot \eta_{\Delta 1} = \frac{NTU_2}{NTU_1} \cdot \eta_{\Delta 1} = Br_1 \cdot \eta_{\Delta 1} = \frac{c''_{2b} - c'_{2b}}{c'_{1b} - c'_{2b}} \quad 7.28$$

$$NTU_2 = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{2a}} \quad 7.29$$

$$Br_2 = \frac{\dot{V}'_{2a}}{\dot{V}'_{1a}} = \frac{NTU_1}{NTU_2} = \frac{1}{Br_1} \quad 7.30$$

Die zwischen den drei dimensionslosen Kenngrößen $\eta_{\Delta 1}$, NTU_1 und Br_1 bestehende Relation kann herangezogen werden, um die Betriebscharakteristik der Stoffübertragung für die beschriebene Stoffübertragungsapparatur abzubilden.

Die Betriebscharakteristik für die in Gegenstromführung über einen Separator strömenden Stoffströme wird durch Verwendung der dimensionslosen Kenngrößen und durch Umformen von

$$\ln \left(\frac{c'_{1b} - c''_{2b}}{c'_{1b} - c'_{2b}} \right) = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} - \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{2a}} = NTU_1 - NTU_2 = NTU_1 \cdot (1 - Br_1) \quad 7.31$$

und mit einem Vorzeichenwechsel auf beiden Seiten

$$NTU_1 \cdot (Br_1 - 1) = \ln \left(\frac{c''_{1b} - c'_{2b}}{c'_{1b} - c''_{2b}} \right) = \ln \left(\frac{1 - \eta_{\Delta 1}}{1 - \eta_{\Delta 2}} \right) = \ln \left(\frac{1 - \eta_{\Delta 1}}{1 - Br_1 \cdot \eta_{\Delta 1}} \right) \quad 7.32$$

zu:

$$\ln \left(\frac{1 - \eta_{\Delta 1}}{1 - Br_1 \cdot \eta_{\Delta 1}} \right) = NTU_1 \cdot (Br_1 - 1) \quad 7.33$$

Ausgehend von Gleichung 7.24 liefert ein analoges Vorgehen, ausgedrückt mit dimensionslosen Kenngrößen, die Betriebscharakteristik für die Gleichstromführung:

$$\ln [1 - \eta_{\Delta 1} \cdot (1 + Br_1)] = -NTU_1 \cdot (Br_1 + 1) \quad 7.34$$

Für die Betrachtung einer reinen Kreuzstromführung der Stoffströme über die Fläche des Separators ${}^x\vec{n}_2$ und ${}^z\vec{n}_1$ müssen folgende Fälle unterschieden werden:

1. Beidseitig ungemischte Stoffströme: Die Stoffströme ${}^x\vec{n}_2$ und ${}^z\vec{n}_1$ werden richtungsgebend geleitet über die Fläche des Separators geführt. In diesem Fall ist keine Quervermischung zur Strömungsrichtung der jeweiligen Stoffströme möglich.
2. Einseitig ungemischte Stoffströme: Nur ein Stoffstrom wird richtungsgebend geleitet über die Fläche des Separators geführt. In diesem Fall ist eine Quervermischung zur Strömungsrichtung des ungeleiteten Stoffstromes möglich. Für den richtungsgebend geleiteten Stoffstrom ist keine Quervermischung zur Strömungsrichtung möglich.
3. Beidseitig gemischte Stoffströme: Beide Stoffströme werden richtungsgebend ungeleitet über die Fläche des Separators geführt. In diesem Fall ist eine Quervermischung zur Strömungsrichtung beider Stoffströme möglich.

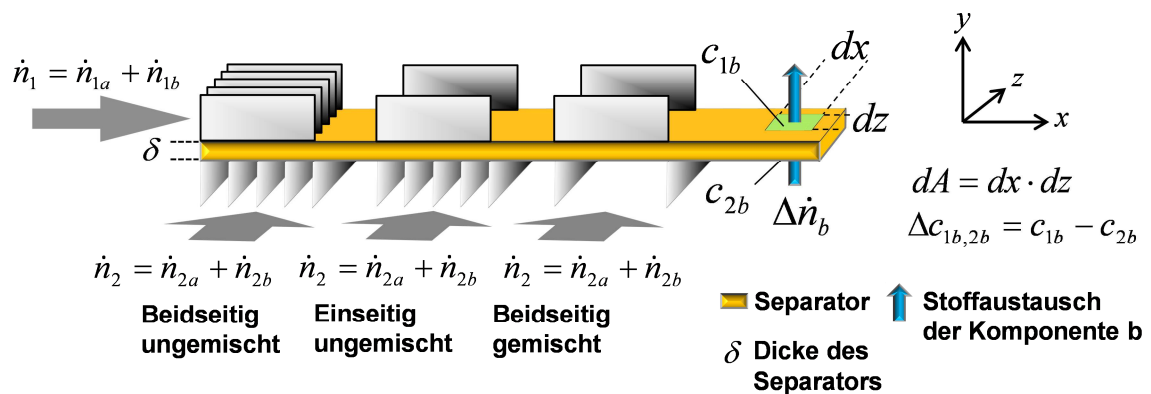


Abbildung 42: Drei Fälle der Stoffstromführung bei reinem Kreuzstrom

Aus der Betrachtung der beiden vorherigen Fälle - Gleichstromführung und Gegenstromführung - geht hervor, dass die funktionale Stoffübertragung in Analogie zu der funktionalen Wärmeübertragung eines Wärmeübertragers steht. Aus diesem Grund wird auf eine explizite Darstellung der Herleitung zur Stoffübertragung bei Kreuzstromführung der Stoffströme verzichtet. Die funktionale Betriebscharakteristik eines Wärmeübertragers mit Kreuzstromführung der Fluide wird aus [Baehr, 2006] entnommen und mit den dimensionslosen Kenngrößen auf die Betriebscharakteristik zur Stoffübertragung bei Kreuzstromführung der Stoffströme angepasst. Für die Verwendung der Betriebscharakteristik eines Wärmeübertragers für die hier betrachtete Stoffübertragung muss folgende Substitution erfolgen:

$$[\text{Wärmeübertragung}] \cong [\text{Stoffübertragung}]$$

$$N_1 \cong NTU_1; N_2 \cong NTU_2; \varepsilon_1 \cong \eta_{\Delta 1}; \varepsilon_2 \cong \eta_{\Delta 2}; C_1 \cong Br_1; C_2 \cong Br_2$$

Die Betriebscharakteristika eines Stoffübertragers der am häufigsten auftretenden Kreuzstromführungen der Stoffströme lauten,

$$\eta_{\Delta 1} = \frac{1}{Br_1 \cdot NTU_1} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \left[1 - e^{-NTU_1} \cdot \sum_{j=0}^m \frac{NTU_1^j}{j!} \right] \cdot \left[1 - e^{-Br_1 \cdot NTU_1} \cdot \sum_{j=0}^m \frac{(Br_1 \cdot NTU_1)^j}{j!} \right] \right\} \quad 7.35$$

für den reinen Kreuzstrom und für den einseitig ungemischten Kreuzstrom

$$NTU_1 = -\frac{1}{Br_1} \ln[1 + Br_1 \cdot \ln(1 - \eta_{\Delta 1})] \quad 7.36$$

Tabelle 2 zeigt zusammengefasst die Betriebscharakteristika für die zuvor diskutierten Fälle der Stoffübertragung.

Randbedingung	$\eta_{\Delta i} = \eta_{\Delta i}(NTU_i, Br_i)$	$NTU_i = NTU_i(\eta_{\Delta i}, Br_i)$
Gegenstromführung		
$Br_i \neq 1$ $i = 1, 2$	$\eta_{\Delta i} = \frac{1 - e^{(Br_i - 1) \cdot NTU_i}}{1 - Br_i \cdot e^{(Br_i - 1) \cdot NTU_i}}$	$NTU_i = \frac{1}{Br_i - 1} \cdot \ln\left(\frac{1 - \eta_{\Delta i}}{1 - Br_i \cdot \eta_{\Delta i}}\right)$
$Br_i = 1$ $i = 1, 2$	$\eta_{\Delta i} = \frac{NTU_i}{1 + NTU_i}$	$NTU_i = \frac{\eta_{\Delta i}}{1 - \eta_{\Delta i}}$
Gleichstromführung		
$i = 1, 2$	$\eta_{\Delta i} = \frac{1 - e^{-(1 + Br_i) \cdot NTU_i}}{1 + Br_i}$	$NTU_i = -\frac{\ln[1 - \eta_{\Delta i} \cdot (1 + Br_i)]}{1 + Br_i}$
Kreuzstromführung		
Kreuzstrom ungemischt $i = 1, 2$	$\eta_{\Delta i} = \frac{1}{Br_i \cdot NTU_i} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \left[1 - e^{-NTU_i} \cdot \sum_{j=0}^m \frac{NTU_i^j}{j!} \right] \cdot \left[1 - e^{-Br_i \cdot NTU_i} \cdot \sum_{j=0}^m \frac{(Br_i \cdot NTU_i)^j}{j!} \right] \right\}$	Keine explizite Lösung möglich
Kreuzstrom einseitig ungemischt, $Br \geq 0,5 \quad i = 1, 2$	$\eta_{\Delta i} = 1 - e^{-\frac{1}{Br_i} \cdot (1 - e^{-Br_i \cdot NTU_i})}$	$NTU_i = -\frac{1}{Br_i} \ln[1 + Br_i \cdot \ln(1 - \eta_{\Delta i})]$
Kreuzstrom einseitig ungemischt, $Br < 0,5 \quad i = 1, 2$	$\eta_{\Delta i} = \frac{1}{Br_i} \cdot (1 - e^{-Br_i \cdot (1 - e^{-NTU_i})})$	$NTU_i = -\ln\left[\frac{\ln(-Br_i \cdot \eta_{\Delta i} + 1) + Br_i}{Br_i}\right]$
$\eta_{\Delta 1} = \frac{c'_{1b} - c''_{1b}}{c'_{1b} - c'_{2b}}; \eta_{\Delta 2} = \frac{c''_{2b} - c'_{2b}}{c'_{1b} - c'_{2b}}; NTU_i = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{ia}} \quad i = 1, 2; Br_1 = \frac{\dot{V}'_{1a}}{\dot{V}'_{2a}}; Br_2 = \frac{\dot{V}'_{2a}}{\dot{V}'_{1a}};$		

Tabelle 2: Betriebscharakteristika für verschiedene relative Strömungsführungen und dimensionslose Kenngrößen

Eine Vielzahl weiterer Betriebscharakteristika für verschiedene Strömungsführungen ist in [Spang und Roetzel, 1995] zu finden.

Durch Bemühung von Gleichung 7.25 und mit Kenntnis der Parameter $\eta_{\Delta i}, \dot{V}'_{ia}, c'_{1b}, c'_{2b}$, kann der durch den Separator übertragene Stoffstrom $\Delta \dot{n}_b$ berechnet werden,

$$\Delta \dot{n}_b = \eta_{\Delta i} \cdot \dot{V}'_{ia} \cdot (c'_{1b} - c'_{2b}). \quad 7.37$$

Ist der übertragene Stoffstrom $\Delta \dot{n}_b$ bekannt - beispielsweise durch eine Messung -, so kann der Stoffübergangskoeffizient β_{eff} durch Auflösen der Gleichung 7.33 nach der dimensionslosen Konzentrationsänderung $\eta_{\Delta i}$ und anschließend weiterer Umformung

nach der dimensionslosen Übertragungsfähigkeit NTU mit $NTU = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{ia}}$ ermittelt

werden. Die dimensionslose Konzentrationsänderung $\eta_{\Delta i}$ ist abhängig von der Strömungsführung und kann für die diskutierten Fälle in Tabelle 2 zu finden. Mit Kenntnis des Stoffübergangskoeffizienten kann der übertragene Stoffstrom der beschriebenen Stoffübertragungsapparaturen im Anschluss mit Gleichung 7.37 berechnet werden.

Werden die Volumenströme \dot{V}'_{ia} mit $\dot{V}'_{ia} = \frac{\dot{m}'_{ia}}{\rho_{ia}}$ ausgedrückt, kann die Betriebscharakteristik auch in Abhängigkeit der zugeführten Massenströme angegeben werden,

$$NTU = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{ia}} = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\frac{\dot{m}'_{ia}}{\rho_{ia}}} = \frac{\beta_{eff} \cdot A \cdot \rho_{ia}}{\dot{m}'_{ia}}. \quad 7.38$$

Das beschriebene Vorgehen bietet die Möglichkeit, die Betriebscharakteristik einer Stoffübertragungsapparatur in Abhängigkeit der Stoffstrom-Eintrittsparameter zu bestimmen. Der übertragene Stoffstrom $\Delta \dot{n}_b$ einer Stoffübertragungsapparatur kann so allein durch Kenntnis der Parameter $\dot{V}'_{1a}, c'_{1b}, \dot{V}'_{2a}, c'_{2b}, A, \beta$ analytisch berechnet werden.

Die Betriebscharakteristika aus Tabelle 2 können - analog zur Wärmeübertragung - graphisch abgebildet werden. Abbildung 43 zeigt die Konzentrationsänderung $\eta_{\Delta i}$ über der Übertragungsfähigkeit NTU_1 für verschiedene Verhältnisse der Schleppmittel-Volumenströme Br_1 . Es wird deutlich, dass für $Br_1 \Rightarrow 0$ die Konzentrationsänderung $\eta_{\Delta i}$ nahezu unabhängig von der Strömungsführung ist. Die schwarz gekennzeichneten Kurven liegen für die Gleich-, Gegen-, und Kreuzstromführung annähernd übereinander. Für $\dot{V}'_{1a} \ll \dot{V}'_{2a}$ ist die Stoffstromführung keine nennenswerte Einflussgröße für die Stoffübertragung.

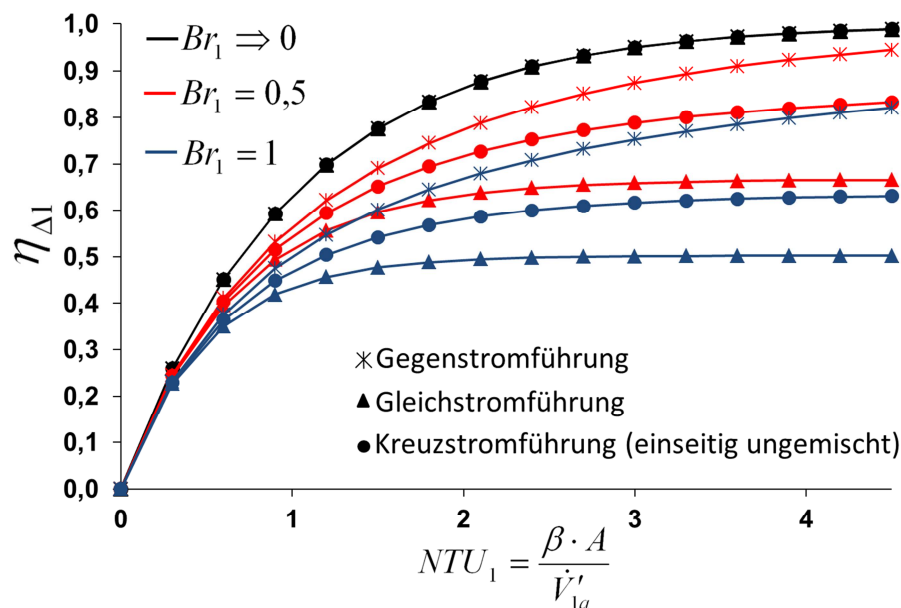


Abbildung 43: Betriebscharakteristika für die Kreuz-, Gegen- und Gleichstromführung von Stoffübertragern, in Abhängigkeit von Br_1

Ebenfalls zeigt sich, dass bei Gleichstromführung und $Br_1 = 1$ maximal 50 % des Stoffstromes \dot{n}_{1b} auf \dot{n}_2 übertragen werden kann. Für $Br \neq 0$ wird die maximale Konzentrationsänderung und damit der maximale Wirkungsgrad einer Stoffübertragungsapparatur bei Gegenstromführung der Stoffströme erreicht.

7.2 Separation von Gasen und Fluiden

In zahlreichen Anwendungen werden Fluide oder Gase durch Separatoren, wie beispielsweise Siebe oder Membranen, getrennt. Beispielhaft genannt seien hier Meerwasserentsalzungsanlagen, Filtrationsanlagen und auch Gasbefeuchtungsapparaturen für Brennstoffzellenanwendungen.

Oftmals sind die Partialdrücke einzelner Komponenten $p_a + p_b + \dots + p_n$ der zu separierenden Medien leichter zugänglich als ihre Konzentrationen $c_a + c_b + \dots + c_n$. Im vorherigen Kapitel 7.1 wurden allgemein der Stofftransport und die Betriebscharakteristik einer Stoffübertragungsapparatur für verschiedene Strömungsrichtungen zweier Stoffströme über die Fläche eines Separators hergeleitet. Ziel dieses Kapitels ist es nun, die Betriebscharakteristik für die zuvor beschriebenen Stoffübertragungsapparaturen mit Verwendung von Partialdrücken der Stoffströme anstatt mit Stoffkonzentrationen zu ermitteln. Die Herleitung wird im Folgenden für Gase stattfinden.

Beispielhaft wird eine Stoffübertragungsapparatur gewählt, welche die Eigenschaft hat, die Komponente b aus einem binären Gasgemisch¹⁵ mit den Komponenten a und b

¹⁵ Selbstverständlich können auch Gaszusammensetzungen mit mehr als zwei Komponenten betrachtet werden. Aus Gründen der Einfachheit wird sich hier jedoch auf ein binäres Gasgemisch beschränkt.

zu separieren und von einem Stoff (-strom) auf einen zweiten zu überführen. Der Separator dieser Stoffübertragungsapparatur ist für die Komponente b permeabel, für die Komponente a hingegen nicht. Ebenso könnte durch einen identischen Partialdruck auf beiden Seiten des Separators einer Stoffübertragungsapparatur ein Stoffaustausch der Komponente a vermieden werden. Als Separator wird beispielhaft eine semipermeable Membran betrachtet. Der Gesamtdruck der Gase setzt sich nach dem Dalton'schen Gesetz additiv zusammen aus $p = p_a + p_b$. Der Aufbau ist in Abbildung 44 mit dem Vergleich der Konzentrationen gezeigt.

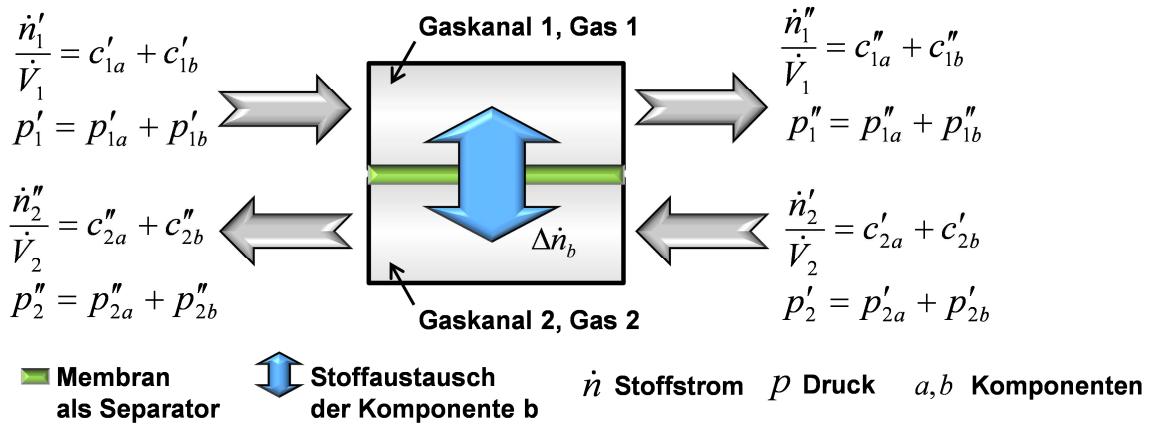


Abbildung 44: Gasaustausch über eine semipermeable Membran.

Ausgangspunkt für die Ermittlung der Betriebscharakteristik einer Stoffübertragungsapparatur in Abhängigkeit der Partialdrücke sind die Gleichungen 7.12 und 7.13.

Mit

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T_i \Rightarrow \frac{n_i}{V} = c_i = \frac{p_i}{R \cdot T_i} \quad 7.39$$

für ideale Gase und isothermer Annahme wird

$$\Delta \dot{n}_b = \dot{n}'_{1b} - \dot{n}''_{1b} = (c'_{1b} - c''_{1b}) \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{c'_{1a}} = \left[\left(\frac{p_{1b}}{R \cdot T_1} \right)' - \left(\frac{p_{1b}}{R \cdot T_1} \right)'' \right] \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{\frac{p'_{1a}}{R \cdot T_1}} \quad \text{und} \quad 7.40$$

$$-\Delta \dot{n}_b = \dot{n}'_{2b} - \dot{n}''_{2b} = \frac{c'_{2b}}{c'_{2a}} \cdot \dot{n}'_{2a} - \frac{c''_{2b}}{c'_{2a}} \cdot \dot{n}'_{2a} = \left[\left(\frac{p_{2b}}{R \cdot T_1} \right)' - \left(\frac{p_{2b}}{R \cdot T_1} \right)'' \right] \cdot \frac{\dot{n}'_{2a}}{\frac{p'_{2a}}{R \cdot T_1}} \quad 7.41$$

Es folgt

$$\Delta \dot{n}_b = (p'_{1b} - p''_{1b}) \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{p'_{1a}} \quad 7.42$$

$$-\Delta \dot{n}_b = (p'_{2b} - p''_{2b}) \cdot \frac{\dot{n}'_{2a}}{p'_{2a}} \quad 7.43$$

Ein Koeffizientenvergleich der Gleichungen 7.42 mit 7.12 und 7.43 mit 7.13 zeigt, dass die Konzentrationen c_i beim isothermen Stoffaustausch direkt durch die Partialdrücke p_i ersetzt werden können. Der Stofftransport $d\dot{n}$ durch ein infinitesimales Flächenelement dA eines Separators (vgl. Abbildung 38) kann mit den Gleichungen

$$d\dot{n} = dp_{1b} \cdot \frac{\dot{n}'_{1a}}{p'_{1a}} \quad 7.44$$

für die infinitesimale Partialdruckänderung von \dot{n}_1 ,

$$d\dot{n} = -dp_{2b} \cdot \frac{\dot{n}'_{2a}}{p'_{2a}} \quad 7.45$$

für die infinitesimale Partialdruckänderung von \dot{n}_2 und

$$d\dot{n} = -\frac{D_{eff}}{R \cdot T} \frac{\Delta p_{1b,2b}}{\delta} \cdot dx \cdot dz \quad 7.46$$

für den übertragenen Stoffstrom von \dot{n}_2 zu \dot{n}_1 beschrieben werden.

Ein analoges Vorgehen zum Kapitel 7.1 liefert eine Differentialgleichung, welche den Verlauf der Partialdruckdifferenz entlang des Separators in x-Richtung zeigt. Diese Gleichung ist gültig für die Gegenstromführung $^x \vec{n}_2$, $^{-x} \vec{n}_1$ und die Gleichstromführung $^x \vec{n}_2$, $^x \vec{n}_1$ der Stoffströme.

$$\frac{d(p_{1b} - p_{2b})}{p_{1b} - p_{2b}} = \left(-\frac{p'_{1a}}{\dot{n}'_{1a}} - \frac{p'_{2a}}{\dot{n}'_{2a}} \right) \cdot \frac{D_{eff}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot z \cdot dx \quad 7.47$$

Mit $\frac{p'_{1a}}{\dot{n}'_{1a} \cdot R \cdot T} = \frac{1}{\dot{V}'_{1a}}$ und $\frac{p'_{2a}}{\dot{n}'_{2a} \cdot R \cdot T} = \frac{1}{\dot{V}'_{2a}}$ wird Gleichung 7.47 zu

$$\frac{d(p_{1b} - p_{2b})}{p_{1b} - p_{2b}} = \left(-\frac{1}{\dot{V}'_{1a}} - \frac{1}{\dot{V}'_{2a}} \right) \cdot \frac{D_{eff}}{\delta} \cdot z \cdot dx \quad 7.48$$

Weiteres Umformen mit $\frac{D_{eff}}{\delta} = \beta_{eff}$ und $z \cdot dx = dA$ sowie die Integration von Gleichung 7.48 innerhalb der Grenzen $0 \rightarrow A$ zeigt die Relation zwischen der Fläche des Separators, den Volumenströmen, dem Stoffübergangskoeffizienten und den Partialdruckdifferenzen der Stoffein- und Stoffaustritte des Separators.

Gegenstromführung:

Aufgrund $^{-x} \vec{n}_1$ und $^x \vec{n}_2$ folgt für die Volumenströme der Schleppmittel: $-\dot{V}'_{1a}$, \dot{V}'_{2a}

$$\int_{0: p'_{1b}-p'_{2b}}^{A: p'_{1b}-p'_{2b}} \frac{d(p_{1b} - p_{2b})}{p_{1b} - p_{2b}} = \int_0^A \left(-\frac{1}{-\dot{V}'_{1a}} - \frac{1}{\dot{V}'_{2a}} \right) \cdot \beta_{eff} \cdot dA \quad 7.49$$

Die Integration ergibt:

$$\ln\left(\frac{p'_{1b} - p''_{2b}}{p''_{1b} - p'_{2b}}\right) = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} - \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{2a}} \quad 7.50$$

Gleichstromführung:

Aufgrund $^x \vec{n}_1$ und $^x \vec{n}_2$ folgt für die Volumenströme der Schleppmittel: \dot{V}'_{1a} , \dot{V}'_{2a}

$$\int_{0: p'_{1b}-p'_{2b}}^{A: p''_{1b}-p''_{2b}} \frac{d(p_{1b} - p_{2b})}{p_{1b} - p_{2b}} = \int_0^A \left(\frac{1}{\dot{V}'_{1a}} + \frac{1}{\dot{V}'_{2a}} \right) \cdot \beta_{eff} \cdot dA \quad 7.51$$

Die Integration ergibt:

$$\ln\left(\frac{p''_{1b} - p''_{2b}}{p'_{1b} - p'_{2b}}\right) = -\left(\frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} + \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{2a}} \right) \quad 7.52$$

Die dimensionslosen Kennzahlen für den betrachteten Fall der Gasbefeuchtung und mit Verwendung von Massenströmen lauten:

1. Die dimensionslose Partialdruckänderung

Für die Konzentrationsänderung, ausgedrückt in Form von Partialdrücken folgt:

$$\eta_{\Delta l} = \frac{\Delta \dot{n}_b}{\frac{\dot{n}'_{1a}}{p'_{1a}} \cdot (p'_{1b} - p'_{2b})} = \frac{\left(\frac{\Delta \dot{m}'_{1b}}{M_b} \right)}{\left(\frac{\dot{m}'_{1a}}{M_a} \right) \cdot (p'_{1b} - p'_{2b})} = \frac{(p'_{1b} - p''_{1b}) \cdot \left(\frac{\dot{m}'_{1a}}{M_a} \right)}{\frac{\dot{m}'_{1a}}{p'_{1a}} \cdot (p'_{1b} - p'_{2b})} = \frac{p'_{1b} - p''_{1b}}{p'_{1b} - p'_{2b}} \quad 7.53$$

2. Die dimensionslose Übertragungsfähigkeit NTU (Number Of Transfer Units)

$$NTU = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\dot{V}'_{1a}} = \frac{\beta_{eff} \cdot A}{\frac{\dot{m}'_{1a}}{\rho_{ia}}} = \frac{\beta_{eff} \cdot A \cdot \rho_{1a}}{\dot{m}'_{1a}} \quad 7.54$$

3. Das dimensionslose Verhältnis der Schleppmittel-Volumenströme

$$Br_1 = \frac{\dot{V}'_{1a}}{\dot{V}'_{2a}} = \frac{\left(\frac{\dot{m}'_{1a}}{\rho_{1a}} \right)}{\left(\frac{\dot{m}'_{2a}}{\rho_{2a}} \right)} \quad 7.55$$

Die Berechnung des übertragenen Stoffstromes durch den Separator und auch die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten der Stoffübertragungsapparatur können

analog der Berechnungsweisen durchgeführt werden, die in Kapitel 7.1 beschrieben werden.

7.3 Modellbildung einer Gasbefeuchtungsapparatur

In den Kapiteln 7.1 und 7.2 wurde die Betriebscharakteristik einer Stoffübertragungsapparatur in Abhängigkeit der Stoffkonzentrationen und der Stoffpartialdrücke analytisch hergeleitet. In diesem Kapitel soll die Vorgehensweise zur Modellbildung der Stoffübertragung anhand einer Gasbefeuchtungsapparatur gezeigt werden. Weitere Einflussgrößen, wie ein veränderlicher Diffusionskoeffizient oder eine Kombination mehrerer Diffusionskoeffizienten innerhalb einer Stoffübertragungsapparatur werden vorgestellt.

Die Modellbildung wird beispielhaft an einer Gasbefeuchtungsapparatur gemäß Abbildung 45 beschrieben.

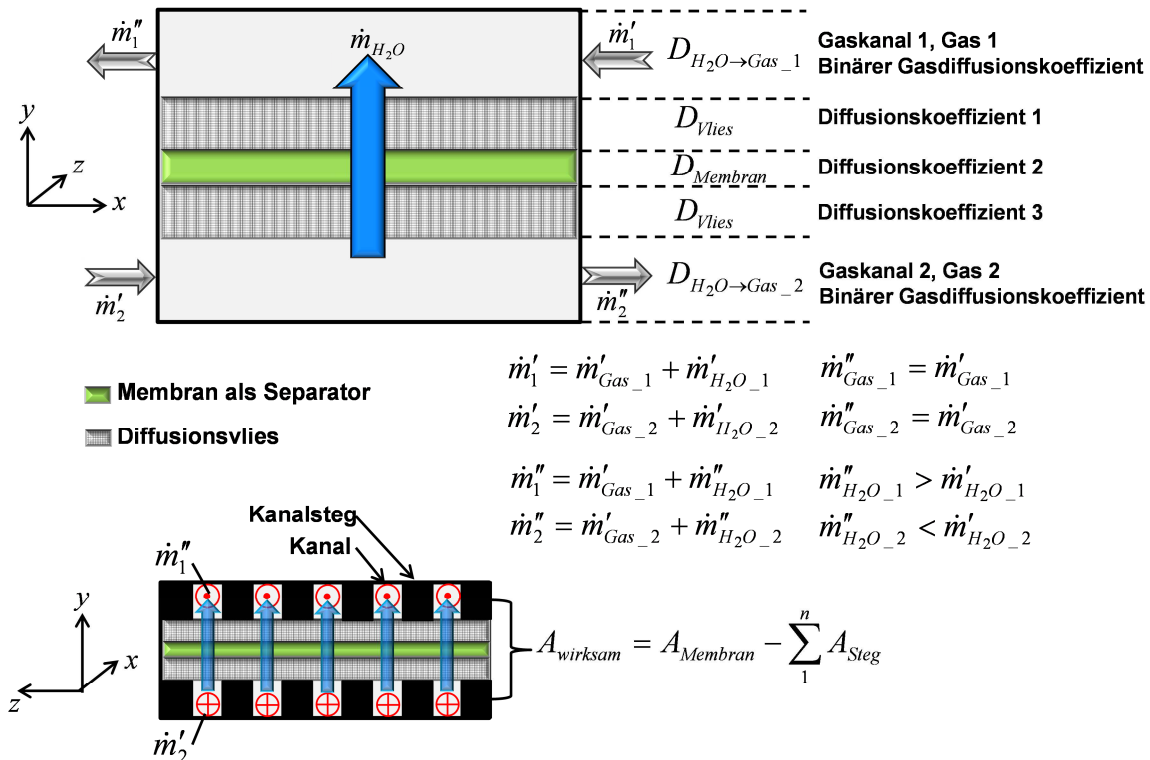


Abbildung 45: Aufbau und Beschreibung einer Gasbefeuchtungsapparatur bei Gegenstromführung der Gase

Die Stoffströme strömen hierbei im Gegenstrom über die separierende Fläche, welche in Form einer semipermeablen Membran ausgebildet sein soll. Die Membran soll eine sulfonierte Polymermembran darstellen, die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften permeabel für Wasser ist. Die Ergebnisse der Modellbildung können ferner genutzt werden, um eine Gas-Entfeuchtungsapparatur abzubilden.

Die Kanalstege, welche die Kanäle ausbilden, die Membran in ihrer Position halten und für eine gerichtete Strömungsrichtung sorgen, reduzieren durch Abdecken der Membranfläche $A_{Membran}$ die wirksame Übertragungsfläche $A_{wirksam}$. Für die Ermittlung

des Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{eff} = \frac{D_{eff}}{\delta}$ der Stoffübertragungsapparatur ist dies

allerdings weniger von Bedeutung, da der Stoffübergangskoeffizient neben den Membranparametern Absorption, Diffusion und Desorption in diesem Fall auch die

- Geometrie der Apparatur und sich daraus ergebende Strömungsbedingungen,
- Konvektion und Grenzschichtverhalten sowie
- Stofftransporteigenschaften der verwendeten Betriebsgase

beinhaltet.

Es bietet sich an, die Membranfläche als wirksame Fläche anzusetzen, $A_{wirksam} = A_{Membran}$, so dass der Stoffübergangskoeffizient die Güte der gesamten Stoffübertragungsapparatur widerspiegelt.

Sollen jedoch die Diffusionskoeffizienten der Membran $D_{Membran}$ und der Diffusionsvliese D_{Vlies} ermittelt werden, ist eine genauere Ermittlung der wirksamen Übertragungsfläche notwendig. Eine Abschätzung der wirksamen Übertragungsfläche kann erfolgen,

indem die Fläche der n Kanalstege $A_{Kanalsteg} = \sum_1^n A_{Steg}$ von der Membranfläche subtrahiert wird.

Die Membran kann beidseitig mit porösen Stützsichten belegt sein. Diese sollen die Membran mechanisch schützen und eine Diffusion - wenn auch vermindert - unter den Kanalstegen ermöglichen. Der stoffstrommindernde Einfluss der Kanalstege steigt an, je dünner das Diffusionsvlies ist. Eine Berechnungsweise von sogenannten Under-The-Rib-Modellen ist beispielsweise in [Baker, 2006] zu finden. Kommen solche Stützsichten in Form poröser Diffusionsvliese zum Einsatz, muss weiter berücksichtigt werden, dass sich der ergebende Gesamtstofftransportwiderstand R_{ges} nun aus drei Einzelteilen zusammensetzt,

$$R_{ges} = 2 \cdot R_{Vlies} + R_{Membran} \quad 7.56$$

und mit $R = \frac{1}{\beta \cdot A} = \frac{\delta}{D \cdot A} \left[\frac{s}{m^3} \right]$ [Baehr, 2006] folgt

$$\frac{\delta_{ges}}{D_{ges} \cdot A_{wirksam}} = \left(2 \cdot \frac{\delta_{Vlies}}{D_{Vlies}} + \frac{\delta_{Membran}}{D_{Membran}} \right) \cdot \frac{1}{A_{wirksam}}. \quad 7.57$$

Unterschiedliche Dicken der Membran und der beiden Diffusionsvliese werden hierbei durch $\delta_{Membran}$ und δ_{Vlies} berücksichtigt.

Für eine detaillierte Betrachtung muss bei bestimmten Membrantypen - beispielsweise bei sulfonisierten Polymermembranen - berücksichtigt werden, dass der zu übertragende Stoff zuerst von der Membran aufgenommen werden muss, bevor dieser die Membran diffusiv durchdringt. Die Aufnahme des Stoffes in die Membran wird durch

die Absorption mit dem Absorptionskoeffizienten beschrieben. Nachdem der Stoff von der Membran absorbiert wurde und diffusiv durch die Membran gedrungen ist, verlässt der Stoff die Membran. Das Austreten des Stoffes aus der Membran wird als Desorption bezeichnet und mit dem Desorptionskoeffizienten berücksichtigt [Melin, 2007].

Die Leitfähigkeit der Membran für einen Stoffstrom $\sigma_{Membran} = \frac{1}{R_{Membran}}$ kann bei

bestimmten Membrantypen von dem Gehalt des zu leitenden Stoffes in der Membran abhängen, $\sigma_{Membran}(\lambda_{Stoff})$. λ_{Stoff} ist hierbei der Gehalt des Stoffes innerhalb der Membran. Als möglicher Membrantyp sei hier beispielsweise die sulfonierte Polymermembran genannt, welche in der Lage ist Wasser zu leiten. In [Springer, 1991] ist der vom Wassergehalt abhängige Diffusionskoeffizient einer Nafion Membran bei einer Temperatur von 25 °C gezeigt,

$$\frac{D(\lambda_{Wasser})}{10^{-10} \frac{m^2}{s}} = \begin{cases} \lambda_{Wasser} & \text{für } \lambda_{Wasser} \leq 3 \\ 7,13 - 1,37 \cdot \lambda_{Wasser} & \text{für } 3 < \lambda_{Wasser} \leq 4 \\ 2,56 - 0,33 \cdot \lambda_{Wasser} + 0,026 \cdot \lambda_{Wasser}^2 - 0,0006 \cdot \lambda_{Wasser}^3 & \text{für } \lambda_{Wasser} > 4 \end{cases}$$

mit

$$\lambda_{Wasser}(\varphi_{Umg}) = \begin{cases} 0,043 + 17,81 \cdot \varphi_{Umg} - 39,85 \cdot \varphi_{Umg}^2 + 36 \cdot \varphi_{Umg}^3 & \text{für } 0 \% \leq \varphi < 100 \% \\ 14,003 + 1,4 \cdot (\varphi_{Umg} - 1) & \text{für } \varphi \geq 100 \% \end{cases}$$

φ_{Umg} ist die relative Feuchte der Umgebung, in welcher sich die Membran befindet und

λ_{Wasser} ist der Wassergehalt der Membran.

Für Gore Select Membranen ist in [Ye und Wang, 2007] ein Diffusionskoeffizient angegeben, welcher in etwa halb so groß ist, wie der von Nafion Membranen.

Heutige Membranen können um den Faktor 10 dünner gefertigt werden, als die damaligen Nafion Membranen mit einer Dicke von einigen hundert µm. Je dünner die Membran ausgeführt ist, desto geringer ist der Einfluss des vom Wassergehalt abhängigen Diffusionskoeffizienten. Gleichfalls steigt der Einfluss der Absorption und der Desorption des Stoffstromes. Die Eigenschaften der Absorption und der Desorption an den Grenzen der Membranen können dementsprechend die Diffusion insoweit überlagern, dass die Abhängigkeit der Diffusion vom Wassergehalt kaum in Erscheinung tritt.

Weiter gilt es zu beachten, dass der Stoffübergangskoeffizient der Stoffübertragungsapparatur abhängig von den Diffusionseigenschaften der Schleppmittel ist. Die Diffusionskoeffizienten $D_{H_2O \rightarrow Gas_1}$ und $D_{H_2O \rightarrow Gas_2}$ berücksichtigen die Diffusion von Wasserdampf in den zugeführten Gasen. Beispielsweise diffundiert Wasserdampf schneller innerhalb einer Wasserstoffumgebung als in einer Stickstoffumgebung

[Schlünder, 1984]¹⁶. Dies bedeutet, dass Wasserdampf schneller von einem Wasserdampfmassenstrom aufgenommen werden kann, als von einem Stickstoffmassenstrom. Folglich können sich abhängig von der Wahl der Schleppmittel ($\dot{m}'_{Gas-1}, \dot{m}'_{Gas-2}$) verschiedene Stoffübergangskoeffizienten für eine identische Stoffübertragungsapparatur ergeben. Eine Berechnung von binären Diffusionskoeffizienten ist beispielsweise in [Reid et al., 1977] aufgeführt.

Fortführend wird ausschließlich der Gesamtdiffusionswiderstand bzw. der (Gesamt-) Stoffübergangskoeffizient der betrachteten Stoffübertragungsapparatur betrachtet. Die Absorption, die Diffusion und die Desorption werden zusammen mit den geometrischen Eigenschaften der Strömungskanäle und den Eigenschaften der Schleppmittel in dem Stoffübergangskoeffizienten β_{eff} zusammengefasst.

Zur Ermittlung der für die Betriebscharakteristik benötigten Parameter werden die Ein- und Ausgänge einer Gasbefeuchtungsapparatur mit Messstellen versehen. Diese erfassen die relative Gasfeuchte und die Gastemperatur, vgl. Abbildung 46.

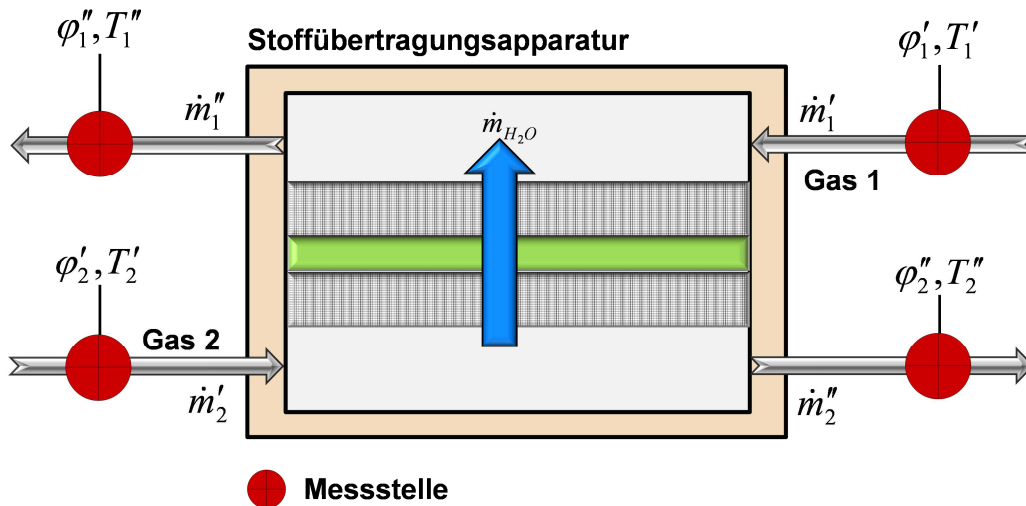


Abbildung 46: Gasbefeuchtungsapparatur mit Feuchte- und Temperatursensoren, Gaszuführung im Gegenstrom, analog zu Abbildung 45.

Die einströmenden Massenströme $\dot{m}'_1 = \dot{m}'_{Gas-1} + \dot{m}'_{H_2O-1}$ und $\dot{m}'_2 = \dot{m}'_{Gas-2} + \dot{m}'_{H_2O-2}$ werden vorgegeben und sind daher bekannt. Anhand der gemessenen relativen Gasfeuchten und Gastemperaturen können die Partialdrücke p'_{H_2O-1} , p''_{H_2O-1} , p'_{H_2O-2} und p''_{H_2O-2} ermittelt werden. Die Membranfläche $A_{Membran}$ wird ebenfalls als bekannt vorausgesetzt.

Mit der aus Tabelle 2 entnommenen Betriebscharakteristik für den Gegenstromfall,

¹⁶ Binärer Gasdiffusionskoeffizient $D(50^\circ C, 1,01 bar)$:

Wasserdampf in Stickstoff: $0,38 \frac{cm^2}{s}$, Wasserdampf in Wasserstoff: $1,3 \frac{cm^2}{s}$

$$\eta_{\Delta 1} = \frac{1 - e^{(Br_1 - 1) \cdot NTU_1}}{1 - Br_1 \cdot e^{(Br_1 - 1) \cdot NTU_1}} \quad 7.58$$

wird nach Umformen

$$\ln\left(\frac{1 - \eta_{\Delta 1}}{1 - Br_1 \cdot \eta_{\Delta 1}}\right) = NTU_1 \cdot (Br - 1). \quad 7.59$$

Einsetzen der dimensionslosen Kenngröße

$$NTU_1 = \frac{\beta_{eff} \cdot A_{Membran} \cdot \rho_{Gas_1}}{\dot{m}'_{Gas_1}} \quad 7.60$$

ergibt

$$\ln\left(\frac{1 - \eta_{\Delta 1}}{1 - Br_1 \cdot \eta_{\Delta 1}}\right) = \frac{\beta_{eff} \cdot A_{Membran} \cdot \rho_{Gas_1}}{\dot{m}'_{Gas_1}} \cdot (Br_1 - 1). \quad 7.61$$

Auflösen nach dem Stoffübergangskoeffizienten liefert

$$\beta_{eff} = \frac{\ln\left(\frac{1 - \eta_{\Delta 1}}{1 - Br_1 \cdot \eta_{\Delta 1}}\right)}{(Br_1 - 1)} \cdot \frac{\dot{m}'_{Gas_1}}{A_{Membran} \cdot \rho_{1a}}. \quad 7.62$$

Mit den dimensionslosen Kenngrößen aus Kapitel 7.2 kann der Stoffübergangskoeffizient der Stoffübertragungsapparatur ermittelt werden. Ist dieser bekannt, kann der übertragene Stoffstrom analytisch berechnet werden. Aus Gleichung 7.53 und Gleichung 7.58 folgt

$$\eta_{\Delta 1} = \frac{\Delta\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{M_{H_2O}}\right)}{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas_1}}{M_{Gas_1}}\right) \cdot (p'_{H_2O_1} - p'_{H_2O_2})} = \frac{1 - e^{(Br_1 - 1) \cdot NTU_1}}{1 - Br_1 \cdot e^{(Br_1 - 1) \cdot NTU_1}}. \quad 7.63$$

Gleichung 7.63 aufgelöst nach dem übertragenen Wassermassenstrom $\Delta\dot{m}_{H_2O}$ ergibt

$$\Delta\dot{m}_{H_2O} = \frac{1 - e^{(Br_1 - 1) \cdot NTU_1}}{1 - Br_1 \cdot e^{(Br_1 - 1) \cdot NTU_1}} \cdot \frac{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas_1}}{M_{Gas_1}}\right)}{p'_{Gas_1}} \cdot (p'_{H_2O_1} - p'_{H_2O_2}) \cdot M_{H_2O}. \quad 7.64$$

Durch weiteres Umformen, Einsetzen der dimensionslosen Kennzahlen aus Kapitel 7.2 und Ausdrücken der Partialdrücke des Wasserdampfes durch die Antoine Gleichung folgt

$$\Delta \dot{m}_{H_2O} = \frac{1 - e^{\left(\frac{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-1}}{\rho_{Gas-1}} \right)}{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-2}}{\rho_{Gas-2}} \right)} - 1 \right) \cdot \frac{\beta_{eff} \cdot A \cdot \rho_{Gas-1}}{\dot{m}'_{Gas-1}}}}{1 - \frac{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-1}}{\rho_{Gas-1}} \right)}{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-2}}{\rho_{Gas-2}} \right)} \cdot e^{\left(\frac{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-1}}{\rho_{Gas-1}} \right)}{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-2}}{\rho_{Gas-2}} \right)} - 1 \right) \cdot \frac{\beta_{eff} \cdot A \cdot \rho_{1a}}{\dot{m}'_{1a}}}} \cdot \frac{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-1}}{M_{Gas-1}} \right) \cdot p'_{Gas-1}}{\left(\frac{\dot{m}'_{Gas-1}}{M_{Gas-1}} \right) \cdot p'_{Gas-1} - \left(\frac{\dot{m}'_{Gas-2}}{M_{Gas-2}} \right) \cdot p'_{Gas-2}} \cdot \left(\frac{\phi'_{H_2O-1}}{100} \cdot e^{A - \frac{B}{C+T_1'}} - \frac{\phi'_{H_2O-2}}{100} \cdot e^{A - \frac{B}{C+T_2'}} \right) \cdot M_{H_2O} \quad 7.65$$

Gleichung 7.65 beschreibt den übertragenen Wassermassenstrom innerhalb der Stoffübertragungsapparatur in Abhängigkeit der relativen Gaseintrittsfeuchten.

Zur Ermittlung der aus der Stoffübertragungsapparatur ausströmenden Massenströme \dot{m}''_1 , \dot{m}''_2 und der austretenden relativen Gasfeuchten ϕ''_1 , ϕ''_2 wird der übertragene Wassermassenstrom $\Delta \dot{m}_{H_2O}$ von \dot{m}''_2 subtrahiert und $\Delta \dot{m}_{H_2O}$ zu \dot{m}'_1 addiert,

$$\dot{m}''_1 = \dot{m}'_1 + \Delta \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}'_{Gas-1} + \dot{m}''_{H_2O-1} \quad 7.66$$

$$\dot{m}''_2 = \dot{m}'_2 - \Delta \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}'_{Gas-2} + \dot{m}''_{H_2O-2} \quad 7.67$$

mit

$$\dot{m}''_{H_2O-1} = (\dot{m}'_{H_2O-1} + \Delta \dot{m}_{H_2O}) \quad 7.68$$

$$\dot{m}''_{H_2O-2} = (\dot{m}'_{H_2O-2} - \Delta \dot{m}_{H_2O}) \quad 7.69$$

Mit der Gleichung zur Beladung eines Schleppmittels mit einem Stoff [Schlünder, 1984] - hier in Form der Wasserbeladung eines Gases - [Weigand, 2008]

$$x = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Gas}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{Gas}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Gas}} \quad 7.70$$

folgt für den betrachteten Fall nach Umformen und Gleichsetzen mit der Antoine Gleichung

$$p''_{H_2O-1} = \frac{\dot{m}''_{H_2O-1}}{\dot{m}'_{Gas-1}} \cdot \frac{M_{Gas-1}}{M_{H_2O}} \cdot p'_{Gas-1} = \frac{\phi''_1}{100} \cdot e^{A - \frac{B}{C+T_1'}} \quad 7.71$$

Gleichung 7.71 aufgelöst nach der relativen Feuchte ergibt

$$\phi''_1 = \frac{p'_{Gas-1}}{e^{A - \frac{B}{C+T_1''}}} \cdot \frac{\dot{m}''_{H_2O-1}}{\dot{m}'_{Gas-1}} \cdot \frac{M_{Gas-1}}{M_{H_2O}} \cdot 100 \quad 7.72$$

Ein identisches Vorgehen liefert für ϕ''_2

$$\phi_2'' = \frac{p_{Gas-2}''}{\frac{A-B}{C+T_2''}} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O-2}''}{\dot{m}_{Gas-2}'} \cdot \frac{M_{Gas-2}}{M_{H_2O}} \cdot 100. \quad 7.73$$

Die Gaspartialdrücke p'_{Gas-1} , p'_{Gas-2} , p''_{Gas-1} und p''_{Gas-2} können ermittelt werden durch

$$p_{Gas-i} = p_{Gesamt-1} - p_{H_2O-i}. \quad 7.74$$

Für den Fall $p_{Gesamt} \gg p_{H_2O-i}$ kann der Gaspartialdruck p_{Gas-i} mit $p_{Gas-i} \approx p_{Gesamt}$ angenähert werden.

Mit den Gleichungen 7.65, 7.66 und 7.67 sowie 7.72 und 7.73 können die ausströmenden Massenströme und die austretenden relativen Gasfeuchten der beschriebenen Gasbefeuchtungsapparatur allein mit Kenntnis der einströmenden Gasparameter berechnet werden.

Ein identisches Vorgehen liefert ebenfalls die Ergebnisse für Stoffübertragungsapparaturen, welche in Gleichstrom- oder Kreuzstromführung der Gasströme betrieben werden.

7.4 Validierung

Die Validierung der Betriebscharakteristika einer Stoffübertragungsapparatur aus Kapitel 7.1, Tabelle 2 erfolgt anhand einer Gasbefeuchtungsapparatur gemäß Abbildung 44. Validiert werden die Betriebscharakteristika für die Gleichstrom- und die Gegenstromführung der Stoffströme. Als Separator wird eine sulfonierte Polymermembran verwendet. Folgende Parameter sind für die Stoffströme gewählt:

\dot{m}'_{Gas-1}	Schleppmittel Stickstoff in $\frac{kg}{s}$: 0,0000038 bis 0,000043
\dot{m}'_{H_2O-1} p'_{H_2O-1}	Wasser entsprechend: $\phi'_1 = 84 \%$, $T'_1 = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_{gesamt-1} = 2 \text{ bar}$
\dot{m}'_{Gas-2}	Schleppmittel Stickstoff in $\frac{kg}{s}$: 0,0000038 bis 0,000043
\dot{m}'_{H_2O-2} p'_{H_2O-2}	Wasser entsprechend: $\phi'_2 = 2 \%$, $T'_2 = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_{gesamt-2} = 2 \text{ bar}$
$T_{Befeuchtungsapparatur}$	$66 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Analog zum Vorgehen aus Kapitel 7.3, wird die Partialdruckänderung $\eta_{\Delta 1}$ und die Übertragungsfähigkeit NTU_1 in Abhängigkeit des Verhältnisses der Schleppmittelvo-

lumenströme Br_1 ermittelt. Jeweils für die Gegenstrom- und die Gleichstromführung der Stoffströme zeigen Abbildung 47 und Abbildung 48 den Vergleich der Messwerte mit der Berechnung aus Abbildung 43.

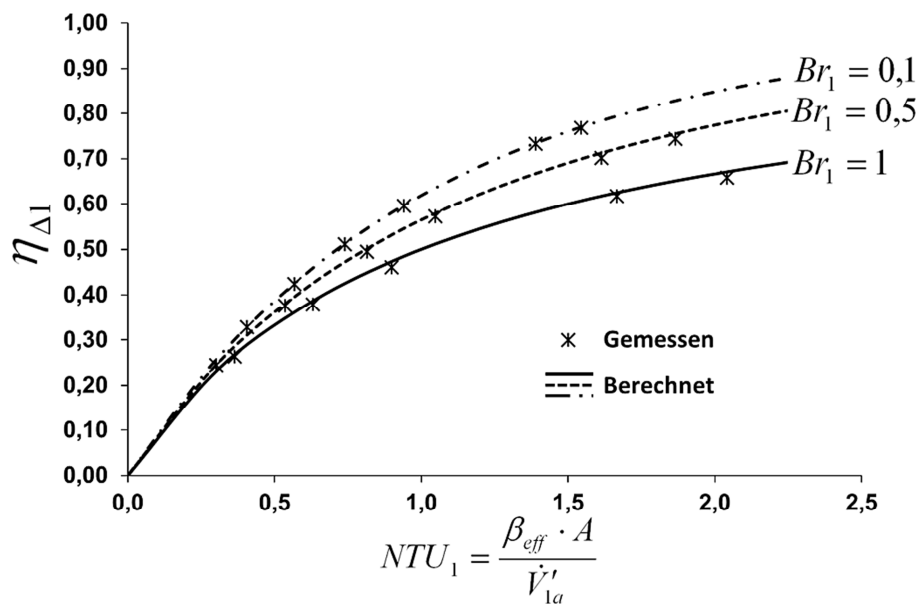


Abbildung 47: Validierung der Betriebscharakteristik eines Stoffübertragers mit Gegenstromführung der Stoffströme

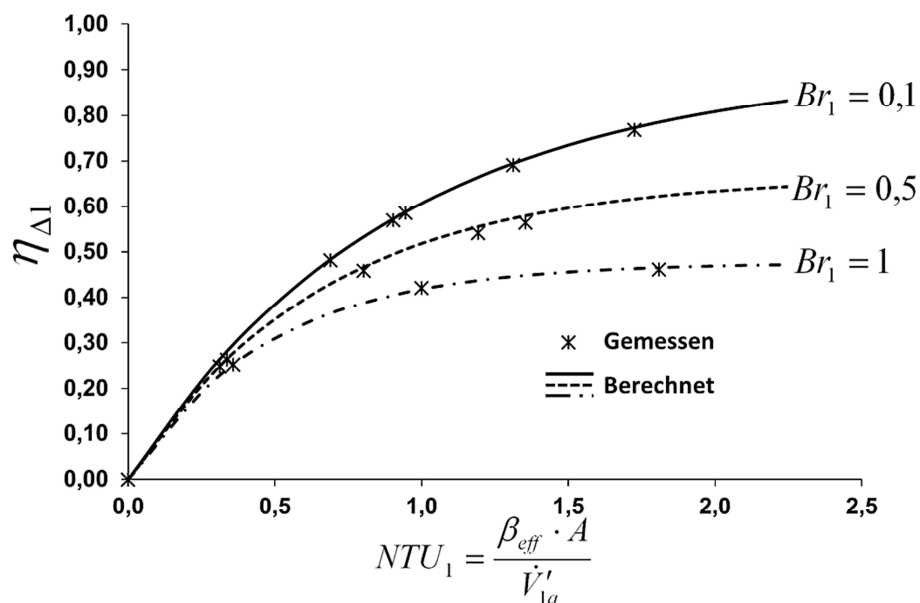


Abbildung 48: Validierung der Betriebscharakteristik eines Stoffübertragers mit Gleichstromführung der Stoffströme

Der Vergleich der Messergebnisse mit der Berechnung zeigt, dass die Modellbildung der Stoffübertragungsapparatur prinzipiell zulässig ist. Es sind geringe Abweichungen sichtbar, welche auf die Garantiefehlergrenzen der Temperatur- und Feuchtesensoren zurückzuführen sind, vgl. Anhang A.

7.5 Betriebsparameter für Brennstoffzellenanwendungen

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie das im Kapitel 7.3 ermittelte Modell einer Gasbefeuchtungsapparatur verwendet werden kann, um eine modellbasierte Regelung der Gasbefeuchtung eines Brennstoffzellensystems zu erstellen. Bei einer ausreichenden Genauigkeit kann die modellbasierte Regelung den Entfall der zur Gasbefeuchtungsregelung notwendigen Sensorik ermöglichen. Weiter kann eine modellbasierte Vorsteuerung mit weiterer Verwendung von Sensoren die Dynamik der Gasbefeuchtung erhöhen und so zu einem verbesserten Ansprechverhalten des Brennstoffzellenaggregates führen.

Eine mögliche Umsetzung der Luftbefeuchtung eines Brennstoffzellenstapels zeigt Abbildung 49. Umgebungsluft wird mit vorliegender Temperatur T_{Umg} und Umgebungfeuchte φ_{Umg} von einem Luftverdichter angesaugt und komprimiert. Die Kompression der Luft hat einen Temperaturanstieg zur Folge, weshalb die Luft, bevor diese der Befeuchtungsapparatur zugeführt wird, einen Ladeluftkühler durchströmt. Der Ladeluftkühler wird mit einem Kühlmittel mit der Temperatur $T'_{Kühlmittel}$ durchströmt. Der Massenstrom \dot{m}'_1 nimmt die Temperatur des Kühlmittels an, $T'_1 = T'_{Kühlmittel}$. Die Kompression des Luftmassenstromes \dot{m}'_1 und dessen Wassergehalt würden unter isothermen Bedingungen zu einer Erhöhung der relativen Luftfeuchte führen.¹⁷

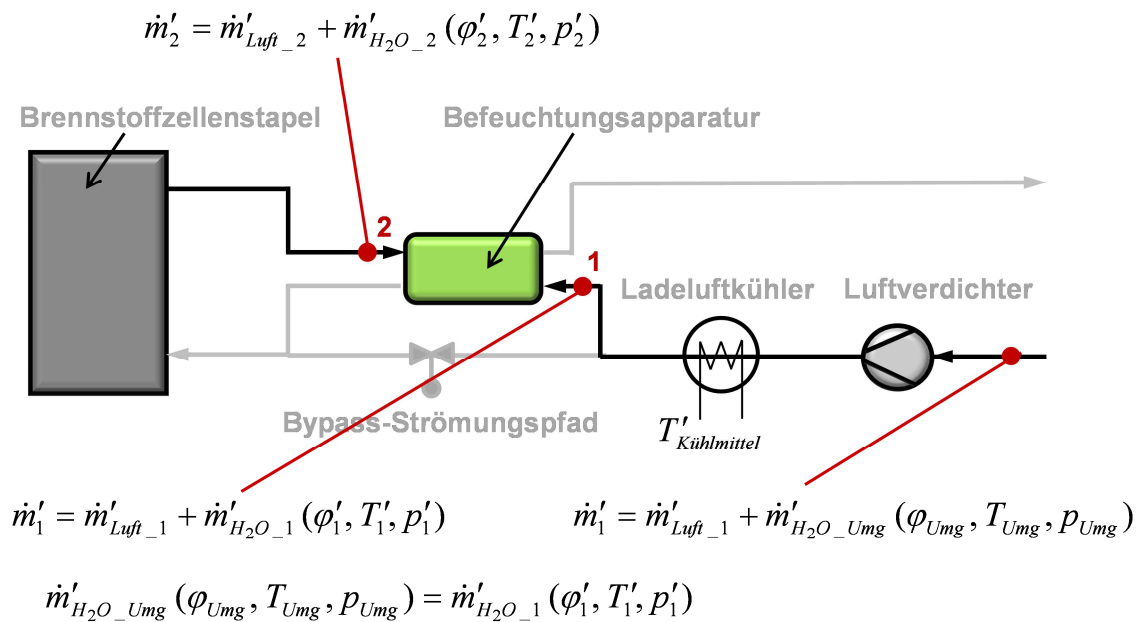


Abbildung 49: Mögliche Umsetzung zur Luftbefeuchtung eines Brennstoffzellenstapels

Der Temperaturanstieg des Luftmassenstromes hat eine sinkende relative Luftfeuchte zur Folge. Die Auswirkung des Temperaturanstieges ist gegenüber der Kompression um Größenordnungen höher, so dass die relative Luftfeuchte in Summe sinkt, $\varphi'_1(T'_1, p'_1) < \varphi_{Umg}$.

¹⁷ Das binäre Gasmisch Wasserampf-Luft wird komprimiert, so dass der Wassergehalt pro Volumen ansteigt. Dies bedeutet eine höhere relative Gasfeuchte.

Das Stoffübertragungsmodell aus Kapitel 7.3 verlangt als Eingangsgrößen die Gaseintrittsparameter \dot{m}'_{Luft-1} , p'_{H_2O-1} und \dot{m}'_{Luft-2} , p'_{H_2O-2} . Der Wasserdampf-Partialdruck p'_{H_2O-1} kann über die Wasserbeladung des trockenen Luftmassenstromes \dot{m}'_{Luft-1} und mit den Parametern der Umgebungsfeuchte berechnet werden. Das Bypass-Strömungsventil wird zunächst als geschlossen betrachtet.

Aus

$$x = \frac{\dot{m}'_{H_2O-1}}{\dot{m}'_{Luft-1}} = \frac{p'_{H_2O-1}}{p'_{Luft-1}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} = \frac{p'_{H_2O-1}}{p'_1 - p'_{H_2O-1}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \quad 7.75$$

folgt

$$\dot{m}'_{H_2O-1} = \frac{p'_{H_2O-1}}{p'_1 - p'_{H_2O-1}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}'_{Luft-1} \quad 7.76$$

Der enthaltene Wassermassenstrom der angesaugten Umgebungsluft bleibt während der Kompression und der Temperaturerhöhung unverändert $\dot{m}'_{H_2O-1} = \dot{m}'_{H_2O-Umg}$. Somit folgt

$$\frac{p'_{H_2O-1}}{p'_1 - p'_{H_2O-1}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}'_{Luft-1} = \frac{p_{H_2O-Umg}}{p_{Umg} - p_{H_2O-Umg}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}'_{Luft-1} \quad 7.77$$

Auflösen nach dem Wasserdampf-Partialdruck am Eintritt der Befeuchtungsapparatur p'_{H_2O-1} und einsetzen der Antoine Gleichung ergibt

$$p'_{H_2O-1} = \frac{p'_1}{p_{Umg}} \cdot \left(\frac{\varphi_{Umg}}{100} \cdot e^{A - \frac{B}{C+T_{Umg}}} \right) \quad 7.78$$

Durch weiteres Umformen kann φ'_1 aus Gleichung 7.78 ermittelt werden,

$$\frac{\varphi'_{H_2O-1}}{100} \cdot e^{A - \frac{B}{C+T_1}} = \frac{p'_1}{p_{Umg}} \cdot \frac{\varphi_{Umg}}{100} \cdot e^{A - \frac{B}{C+T_{Umg}}} \quad 7.79$$

$$\varphi'_1 = \varphi_{Umg} \cdot e^{\left[\left(\frac{B}{C+T_1} \right) - \left(\frac{B}{C+T_{Umg}} \right) \right]} \cdot \frac{p'_1}{p_{Umg}} \quad 7.80$$

Der trockene Luftmassenstrom \dot{m}'_{Luft-1} wird aus

$$\frac{\dot{m}'_{H_2O-Umg}}{\dot{m}'_{Luft-1}} = \frac{\dot{m}'_{H_2O-1}}{\dot{m}'_{Luft-1}} = \frac{\dot{m}'_1 - \dot{m}'_{Luft-1}}{\dot{m}'_{Luft-1}} = \frac{p'_{H_2O-1}}{p'_1 - p'_{H_2O-1}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \quad 7.81$$

und durch Auflösen nach \dot{m}'_{Luft-1} ermittelt,

$$\dot{m}'_{Luft_1} = \frac{\dot{m}'_1}{\frac{1}{\frac{p'_1}{p'_{H_2O_1}} - 1} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} + 1}} . \quad 7.82$$

Für den Punkt 1 in Abbildung 49 sind die in die Befeuchtungsapparatur einströmenden Gasparameter \dot{m}'_{Luft_1} , $p'_{H_2O_1}$ mit den Gleichungen 7.78 und 7.82 bekannt.

Der aus der Brennstoffzelle ausströmende trockene Luftmassenstrom \dot{m}'_{Luft_2} ist gleich dem in die Brennstoffzelle eintretenden Luftmassenstrom \dot{m}'_{Luft_1} abzüglich des elektrochemisch umgesetzten Sauerstoffanteils $\Delta \dot{m}_{O_2}$,

$$\dot{m}'_{Luft_2} = \dot{m}'_{Luft_1} - \Delta \dot{m}_{O_2} . \quad 7.83$$

$\Delta \dot{m}_{O_2}$ ist abhängig vom elektrischen Strom der Brennstoffzelle und kann mit dem Gesetz von Faraday berechnet werden zu

$$\Delta \dot{m}_{O_2} = \frac{I}{4 \cdot F} \cdot M_{O_2} . \quad 7.84$$

Aus den Gleichungen 7.83 und 7.84 folgt

$$\dot{m}'_{Luft_2} = \dot{m}'_{Luft_1} - \frac{I}{4 \cdot F} \cdot M_{O_2} . \quad 7.85$$

Der aus der Brennstoffzelle austretende Wasserdampf-Partialdruck $p'_{H_2O_2}$ kann auf zwei Arten ermittelt bzw. abgeschätzt werden.

Zum einen ist dies die analytische Berechnung. Der Produktwasser-Massenstrom $\dot{m}_{Produktwas\ ser}$ wird zu dem einströmenden Wassermassenstrom $\dot{m}'_{H_2O_1}$ addiert. Der durch die aktive Fläche zur Wasserstoffseite diffundierende Wassermassenstrom $\dot{m}_{\rightarrow Wasserstof\ fseite}$ wird subtrahiert,

$$\dot{m}'_{H_2O_2} = \dot{m}'_{H_2O_1} + \dot{m}_{Produktwas\ ser} - \dot{m}_{\rightarrow Wasserstof\ fseite} . \quad 7.86$$

Da $\dot{m}_{Produktwas\ ser} + \dot{m}'_{H_2O_1} \gg \dot{m}_{\rightarrow Wasserstof\ fseite}$, kann $\dot{m}_{\rightarrow Wasserstof\ fseite}$ allerdings vernachlässigt werden.

Mit dem Gesetz von Faraday kann der Produktwasser-Massenstrom berechnet werden zu

$$\dot{m}_{Produktwas\ ser} = \frac{I}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2O} . \quad 7.87$$

Aus den Gleichungen 7.86 und 7.87 folgt

$$\dot{m}'_{H_2O_2} = \dot{m}'_{H_2O_1} + \frac{I}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2O} . \quad 7.88$$

Der Wasserdampf-Partialdruck kann ermittelt werden durch Umformen der Gleichung

$$\frac{\dot{m}'_{H_2O-2}}{\dot{m}'_{Luft-2}} = \frac{p'_{H_2O-2}}{p'_2 - p'_{H_2O-2}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \quad 7.89$$

nach p'_{H_2O-2} ,

$$p'_{H_2O-2} = \frac{p'_2}{\frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \frac{\dot{m}'_{Luft-2}}{\dot{m}'_{H_2O-2}} + 1} \quad 7.90$$

Der Gasdruck des aus der Brennstoffzelle ausströmenden Gases p'_2 ist der Gasdruck des in die Brennstoffzelle einströmenden Gases p'_1 abzüglich des Druckverlustes innerhalb der Brennstoffzelle Δp_{BZ} ,

$$p'_2 = p'_1 - \Delta p_{BZ} \quad 7.91$$

Zum anderen kann p'_{H_2O-2} abgeschätzt werden, indem die relative Gasfeuchte und die Gastemperatur des aus der Brennstoffzelle ausströmenden Abluftstromes annähernd bekannt sind. In Abbildung 28 und Abbildung 30 sind die gemessenen relativen Feuchten des aus einer Brennstoffzelle luftseitig ausströmenden Gasmassenstromes gezeigt. In Abhängigkeit der Stromdichte liegen die relativen Feuchten in einem Bereich von 80...100 %. Für diesen Fall könnte eine Abschätzung erfolgen, indem beispielsweise $\varphi_2 = 90 \%$ über den gesamten Bereich der Stromdichte angesetzt wird.

Eine weitere Alternative kann die Verwendung einer Funktion $f(p'_{H_2O-2}, i)$ sein, die den Wasserdampf-Partialdruck p'_{H_2O-2} in Abhängigkeit der Stromdichte aufzeigt und die im Regelungskonzept hinterlegt wird.

Für den Punkt 2 in Abbildung 49 sind die in die Befeuchtungsapparatur einströmenden Gasparameter \dot{m}'_{Luft-2} , p'_{H_2O-2} nun ebenfalls bekannt oder können abgeschätzt werden.

Mit Hilfe der ermittelten Größen \dot{m}'_{Luft-1} , p'_{H_2O-1} , \dot{m}'_{Luft-2} , p'_{H_2O-2} und den Modellen aus den Kapiteln 7.1 bis 7.3 ist es möglich, eine modellbasierte Steuerung und/oder eine Regelung für die Gasbefeuchtung einer Brennstoffzelle zu entwerfen.

8 Zellinterne Befeuchtung

Im Kapitel 3.3 wurde die Zellinterne Befeuchtung bereits funktional beschrieben. Dieses Prinzip der Gasbefeuchtung soll das im Betrieb entstehende Produktwasser derart aus der aktiven Fläche einer Brennstoffzelle führen, so dass die Zuluft und/oder der zugeführte Wasserstoff direkt mit dem Produktwasser befeuchtet werden können. Die Zellinterne Befeuchtung kann innerhalb der Gasverteilungsstrukturen der einzelnen Zellen eines Brennstoffzellenstapels implementiert werden. Eine Gasbefeuchtung innerhalb der Gasverteilungsstrukturen bietet den Vorteil, dass konstruktiv für die Brennstoffzelle kein erheblicher Mehraufwand getätigt werden muss. Die Zellinterne Befeuchtung eignet sich besonders gut bei im Gegenstrom zugeführten Gasen.

Die relative Feuchte der Luft steigt aufgrund der Produktwasseraufnahme während des Überströmens der aktiven Fläche an. Abbildung 8 zeigt schematisch den Anstieg der relativen Luftfeuchte aufgrund der Produktwasseraufnahme.

Anteilsweise diffundiert Produktwasser von der Kathodenelektrode durch die Protonenaustauschmembran, weshalb ebenfalls ein Anstieg der relativen Feuchte entlang des Anodenkanals folgt. Abbildung 50 veranschaulicht prinzipiell den Verlauf der relativen Gasfeuchten entlang des Anoden- und des Kathodenkanals innerhalb der Brennstoffzelle.

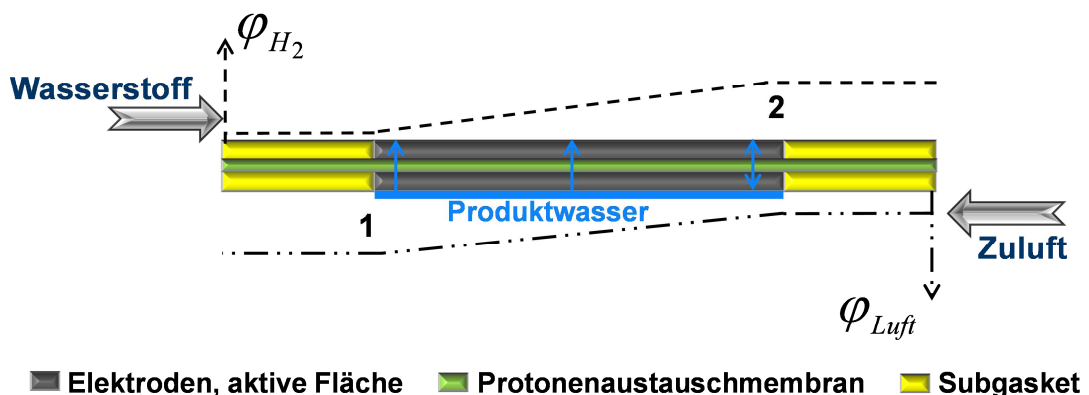


Abbildung 50: Schnittbild einer Standard MEA und prinzipieller Verlauf der relativen Feuchten entlang der Gaskanäle im Gegenstrombetrieb

Aufgrund der örtlich über die aktive Fläche vorliegenden relativen Feuchte und Temperatur stellt sich ein Wasserdampf-Partialdruck ein, welcher nach Gleichung 5.1 und Gleichung 5.2 berechnet werden kann zu

$$p_D = \frac{\varphi}{100} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{C + T[K]}\right) [Pa] \quad \text{mit } A = 23,47, B = 3984,92, C = -39,72. \quad 8.1$$

An den Grenzen der aktiven Fläche liegt für den Eintritt der Zuluft und den Austritt des Wasserstoffes ein annähernd identisches Temperaturniveau vor (Punkt 2, Abbildung 50). Gleiches gilt örtlich für den Eintritt des Wasserstoffes und den Austritt der Abluft (Punkt 1, Abbildung 50). Das Temperaturprofil entlang der Kanäle wird vorwiegend

durch das Kühlmittel vorgegeben, welches innerhalb der Bipolarplatten strömt, vgl. Abbildung 51.

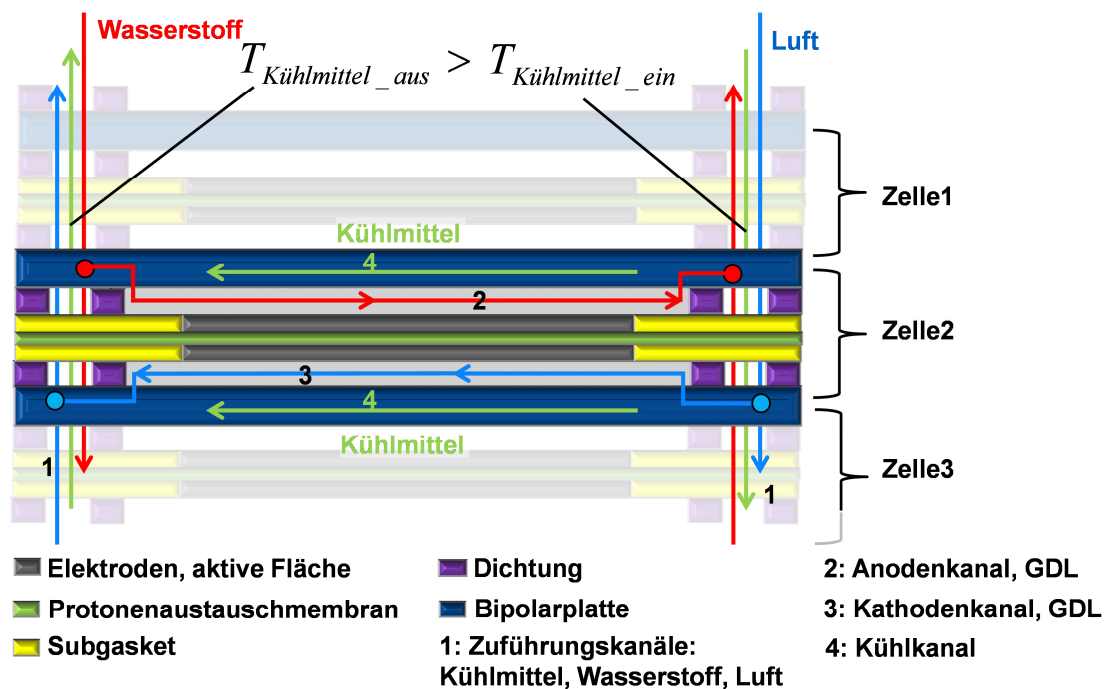


Abbildung 51: Mögliches Kühlprinzip eines Brennstoffzellenstapels

Aufgrund unterschiedlicher Wasserdampf-Partialdrücke von Anodenseite zur Kathodenseite kann sich an den Ein- und Ausgängen der aktiven Fläche eine Triebkraft für Wasserdampf ausbilden. Wird dem im Gas enthaltenen Wasser die Möglichkeit geboten durch die Protonenaustauschmembran zu diffundieren, wird Wasser vom Ort hohen Partialdruckes in Richtung niedrigeren Partialdruckes transportiert. Der Wasseraustausch ist möglich, wenn die Protonenaustauschmembran entlang der Gasströmung bereichsweise vom Subgasket befreit wird. Abbildung 52 zeigt schematisch das beschriebene Prinzip.

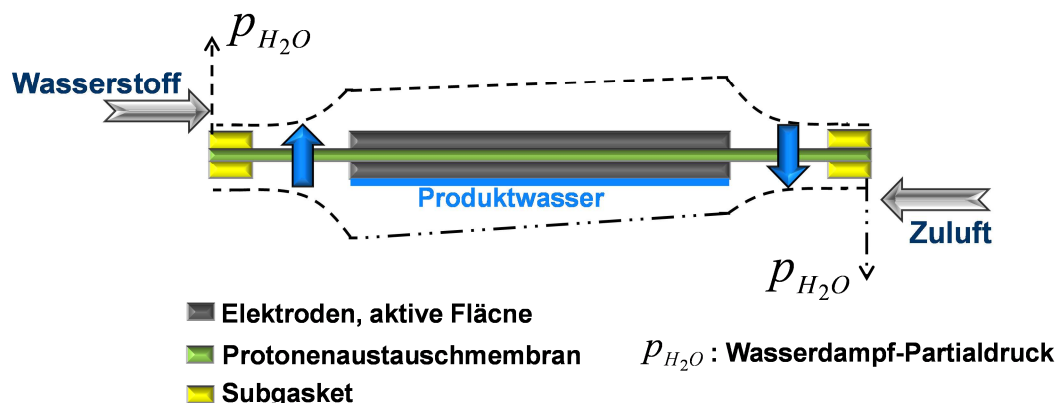


Abbildung 52: Zellinterne Befeuchtung, prinzipieller Verlauf des Wasserdampf-Partialdruckes entlang der Strömungen für Wasserstoff und Luft.

Der trockene Wasserstoff wird hierbei von der feuchten Abluft befeuchtet. Die Wasserübertragung kann hierbei als isotherm betrachtet werden, wenn die Länge der freiliegenden Protonenaustauschmembran genügend kurz ist, bzw. der Temperatur-

gradient entlang der freiliegenden Protonenaustauschmembran genügend gering ist. Das gleiche Prinzip des Wasseraustausches gilt seitens der Zuluft. Würde die Fläche der Protonenaustauschmembran zur Befeuchtung unendlich groß ausgeführt, so würden sich die Partialdrücke angleichen.

Für den Gegenstrombetrieb ist die Gasverteilungsstruktur in der Unipolarplatte der Laboreinzelzelle so konstruiert, dass die Gasströmungen in einer Kombination aus Gegenstrom und Kreuzstrom in dem Zellinternen Befeuchtungsbereich aneinander vorbeigeführt werden. Abbildung 53 verdeutlicht die Strömung der Gase über die möglichen Befeuchtungsbereiche innerhalb der Gasverteilungsstrukturen.

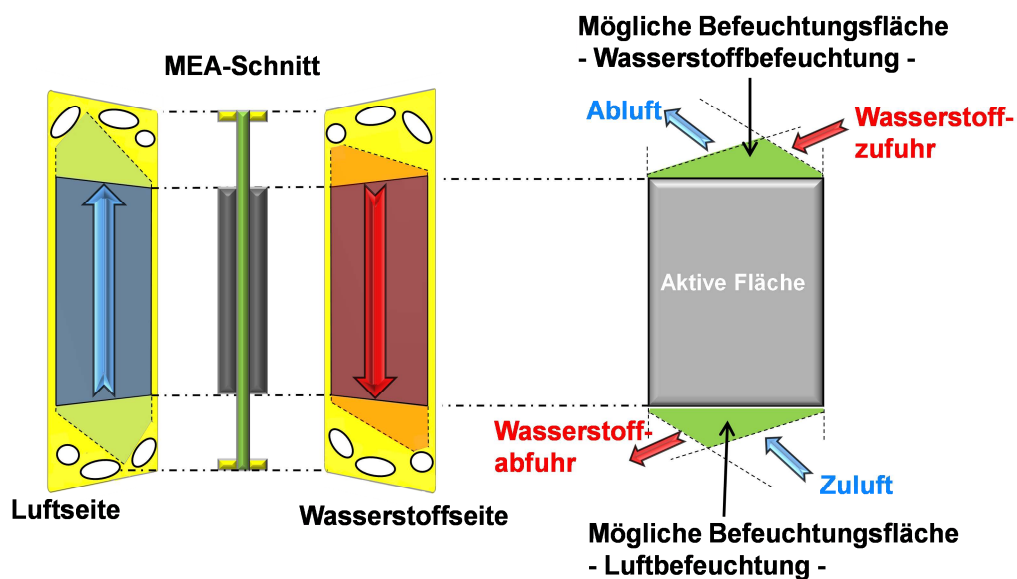


Abbildung 53: Mögliche Befeuchtungsflächen einer Zellinternen Befeuchtung

Werden die Strömungsfelder der Gasverteilungsstrukturen von der Abluft und des zugeführten Wasserstoffes aufeinander gelegt, ergibt sich die mögliche Befeuchtungsfläche. Gleiches gilt für das Strömungsfeld der Zuluft und das Strömungsfeld des austretenden Wasserstoffs.

Die Befeuchtungsflächen können beispielsweise durch eine Perforation des Subgaskets in den Befeuchtungsbereichen ausgeführt sein. Die Perforation bietet den Vorteil, dass die stabilisierende Eigenschaft des Subgaskets weiterhin gegeben ist. Je nach Größe und Form der Perforation können die mechanische Stabilität und die Befeuchtungsfläche ausgestaltet werden. Wird die Perforation beispielsweise lochförmig ausgeführt, kann die Wasserübertragungsleistung über die Anzahl und den Durchmesser der Löcher erfolgen, vgl. Abbildung 54.

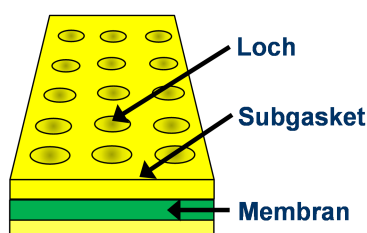


Abbildung 54: Perforation des Subgaskets

Um die Machbarkeit und die funktionelle Wasserübertragungsfähigkeit der Befeuchtungsflächen zu untersuchen, sind drei Ausführungsformen von MEA mit Zellinterner Befeuchtung untersucht worden. Abbildung 55 zeigt die drei untersuchten Ausführungsformen.

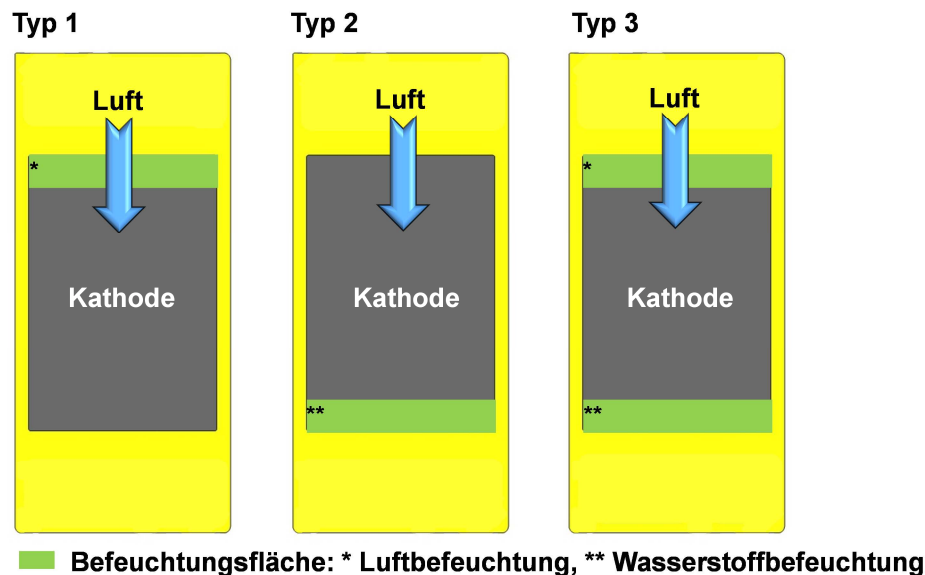


Abbildung 55: Ausführungsformen der untersuchten MEA

Die Grundlage dieser Ausführungsformen bildet die Standard MEA, vgl. Abbildung 23. Im Bereich der aktiven Fläche der Standard MEA wurden die Elektroden in der Höhe nicht vollständig aufgetragen, so dass der elektrodenfreie Bereich als Befeuchtungsfläche dient. Die rechteckige Ausführungsform wurde gewählt, um die Größe der Befeuchtungsfläche einfach durch die Länge des Elektrodenaufdruckes zu gestalten. Die Breite der Befeuchtungsfläche ist durch die Breite der aktiven Fläche bestimmt und bei allen drei Typen identisch.

8.1 Chancen und Risiken

Die Zellinterne Befeuchtung bietet sowohl Chancen als auch Risiken. In der Vergangenheit wurden oftmals Protonenaustauschmembranen verwendet, welche unter anderem aus Stabilitätsgründen dicker gefertigt wurden als heutige Protonenaustauschmembranen. Aufgrund der hohen Dicken und dadurch bedingten schlechten Diffusionseigenschaften, war eine effiziente Zellinterne Befeuchtung nicht möglich. Heutige Protonenaustauschmembranen können bei gleicher Stabilität um den Faktor 10 dünner gefertigt werden. Dünne Membran bieten die Möglichkeit der hier beschriebenen Zellinternen Befeuchtung. Die Dicke der Membran ist ein entscheidendes Kriterium für die Wasserdiffusion. Je dünner die Membran, desto geringer ist der diffusive Widerstand. Allerdings wird nicht nur der diffusive Widerstand für das Wasser geringer. Die Betriebsgase können aufgrund des geringeren Diffusionswiderstandes die Protonenaustauschmembran leichter durchströmen und auf der gegenüberliegenden Seite zur Bildung eines elektrochemischen Mischpotentials führen. Ein Mischpotential verringert die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle.

8.1.1 Risiken

Gas-Crossover

In den Bereichen der Befeuchtungsflächen ist die Protonenaustauschmembran nicht von den Elektroden bedeckt. Die Konzentration von Sauerstoff und Wasserstoff an der Protonenaustauschmembran ist in den Bereichen ohne Elektroden höher als in den Bereichen mit Elektroden. Dies ist durch das Auftragen der Elektroden selbst bedingt. Ein Teil der Protonenaustauschmembran wird abgedeckt, wodurch vorhandene Poren der Protonenaustauschmembran verschlossen werden können.

Im Betrieb verstärkt die Umsetzung der Gase innerhalb der Elektroden zusätzlich das Abnehmen der Konzentration in der Nähe der Protonenaustauschmembran. Während Sauerstoff und Wasserstoff in die Elektroden diffundieren, werden die Gase katalytisch umgesetzt. Die Umsetzung reduziert die Konzentration der Reaktanden an der Grenzfläche Protonenaustauschmembran/Elektrode. Abbildung 56 zeigt beispielhaft die Konzentration an den Grenzflächen der Protonenaustauschmembran.



Abbildung 56: Konzentration von Sauerstoff und Wasserstoff an der Protonenaustauschmembran. Links zellinterne Befeuchtungsfläche, rechts aktive Fläche.

In dem Bereich ohne Elektroden (Befeuchtungsfläche) ist die Konzentration der Gase an der Grenzfläche zur Protonenaustauschmembran gleich der Konzentration im jeweiligen Gaskanal. Hierdurch bedingt ist die Sauerstoffdiffusion von der Luftseite zur Wasserstoffseite höher als in den Bereichen mit Elektroden (aktive Fläche). Gleiches gilt für die Wasserstoffdiffusion von der Wasserstoffseite zur Luftseite. Die Zellinterne Befeuchtung kann somit einen erhöhten Gas-Crossover fördern. Ein hoher Gas-Crossover ist deutlich an der Leerlaufspannung einer Brennstoffzelle sichtbar. Wird eine Brennstoffzelle mit Luft und Wasserstoff beaufschlagt und kein Strom entnommen, ist die Leerlaufspannung messbar. Diese liegt typisch im Bereich 1...1,1 V. Tritt beispielsweise Wasserstoff durch die Protonenaustauschmembran zur Luftseite über, so verringert sich die Leerlaufspannung je nach Höhe des übertretenden Massenstroms. Sind jedoch vereinzelte Bereiche der aktiven Fläche mit flüssigem Wasser bedeckt, kann ebenfalls eine reduzierte Leerlaufspannung aufgrund mangelnder Reaktantenkonzentrationen gemessen werden. Gleiches gilt für den Betrieb mit unterschiedlich hohen Gasfeuchten, vgl. Kapitel 5. Diese Gegebenheiten sollten nicht mit einer Potentialabsenkung durch Gas-Crossover verwechselt werden.

Um einen erhöhten Gas-Crossover zu erfassen, wurden die Leerlaufspannungen von fünf einzelnen MEA mit Zellinterner Befeuchtung aufgenommen und mit der Leerlaufspannung einer Standard MEA verglichen. Aus der Erfahrung ist bekannt, dass die Leerlaufspannungen von untersuchten Brennstoffzellen nicht als konstant betrachtet werden können. Zeitliche Änderungen aufgrund sich ändernder Umgebungsbedingungen und zellinterne chemische Vorgänge können die Begründung sein, wie auch ein sich ändernder Wassergehalt der ionomeren Anteile in der Katalysatorschicht. Ist der Wassergehalt der ionomeren Anteile der Elektroden zu gering, können weniger Protonen aus der Katalyse aufgenommen werden. Daraus folgt, dass auch die Austauschstromdichte geringer wird und die Leerlaufspannung einen veränderten Wert aufzeigen kann. Daher können selbst bei identischem Zellaufbau mit identischen MEA unterschiedliche Leerlaufspannungen gemessen werden. Alle sechs vermessenen MEA wurden gleichermaßen vorkonditioniert und mit einer relativen Gasfeuchte von 30 % (bei 70 °C) wasserstoffseitig und luftseitig betrieben. Die Gasdrücke der Wasserstoffseite und der Luftseite wurden auf 2 bar eingestellt. Die Kühlmitteltemperatur betrug 70 °C. Den Vergleich zeigt Abbildung 57.

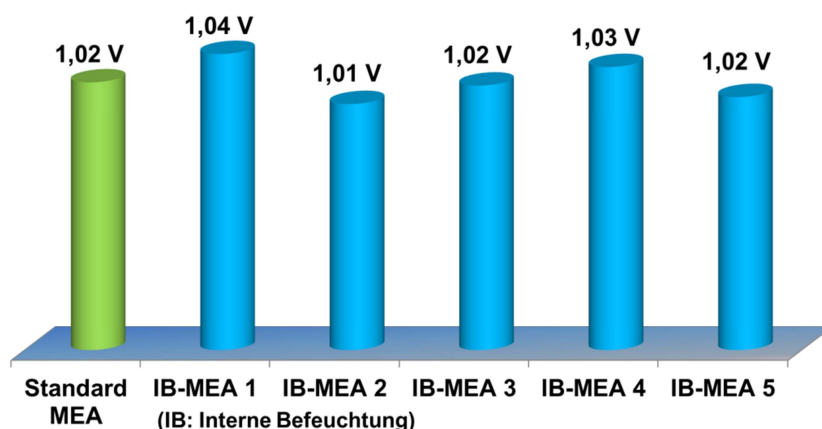


Abbildung 57: Vergleich der Leerlaufspannungen von Standard MEA und Membranen mit zellinternen Befeuchtungsflächen.

Die Leerlaufspannungen der MEA mit Zellinterner Befeuchtung befinden sich im Bereich der Leerlaufspannung der verwendeten Standard MEA ohne zellinterne Befeuchtungsfläche. Ein Einfluss durch erhöhten Gas-Crossover aufgrund der elektrodenfreien Protonenaustauschmembran konnte nicht nachgewiesen werden. Es ist somit davon auszugehen, dass eine derart ausgeführte Zellinterne Befeuchtungsfläche keinen nennenswerten Einfluss durch erhöhten Crossover auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle hat. Es ist allerdings anzumerken, dass Langzeitauswirkungen einen erhöhten Gas-Crossover aufgrund der Alterung der MEA fördern können. Diesbezüglich wurden keine Untersuchungen durchgeführt.

Die Befeuchtungsflächen der vermessenen MEA sind wie folgt dimensioniert:

	Standard MEA	IB-MEA 1	IB-MEA 2	IB-MEA 3	IB-MEA 4	IB-MEA 5
Befeuchtungsfläche in cm ²	0	8	16	32	48	64

Tabelle 3: Untersuchte zellinterne Befeuchtungsflächen

Mechanische Stabilität

Ein weiteres Risiko ist die mechanische Stabilität der Befeuchtungsflächen. Zu erwarten ist, dass durch auftretende Druckschwankungen im Inneren der Brennstoffzelle die Membran derart mechanisch beansprucht wird, dass diese zu Rissbildung an den Grenzflächen der Befeuchtungsfläche zu den Elektroden oder an den Grenzflächen zu dem Subgasket führen kann. Ein Riss bzw. ein Loch in der Membran, führt zu einem Crossover der Betriebsgase. Durch ein Loch in der Protonenaustauschmembran kann zudem eine elektrische Kontaktierung von der Anodenelektrode zur Kathodenelektrode auftreten. Ein elektrischer Kurzschluss ist die Folge und die Brennstoffzelle ist nicht weiter funktionstüchtig. Eine Möglichkeit zur Rissbildung besteht durch die thermische Beanspruchung in unmittelbarer Nähe der Elektroden. Durch den Betrieb der Brennstoffzelle entsteht Reaktionswärme, vorwiegend an der Kathodenelektrode. Die Reaktionswärme könnte dazu führen, dass die Protonenaustauschmembran thermisch destabilisiert wird. Im Besonderen dann, wenn die Wärme der Elektrode auf die Protonenaustauschmembran übergeht und im Bereich der Befeuchtungsfläche keine thermische Kopplung zur Bipolarplatte und damit keine Kopplung zur Kühlung besteht. Die Protonenaustauschmembran wird warm und die Rissbildung wird durch mögliche Druckschwankungen begünstigt. Abbildung 58 zeigt schematisch das Verhalten der Befeuchtungsfläche infolge einer Druckdifferenz von der Wasserstoffseite zur Luftseite.

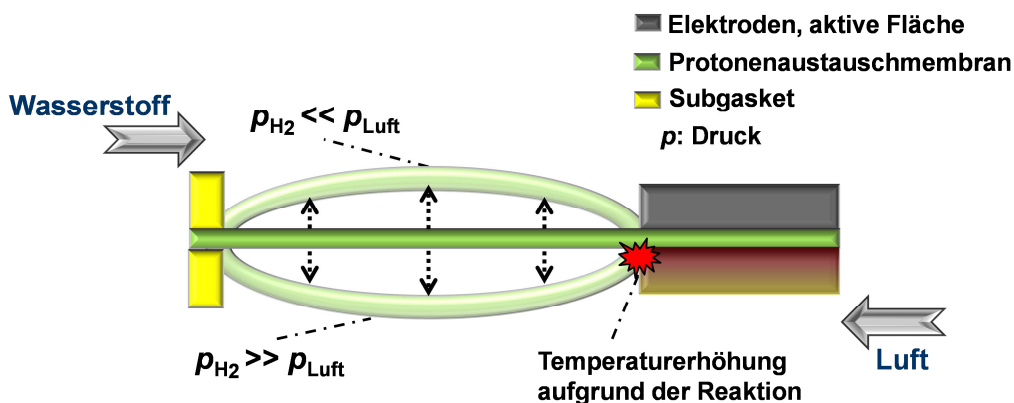


Abbildung 58: Mechanische und thermische Beanspruchung der Befeuchtungsfläche

Die Befeuchtungsflächen werden für die Untersuchungen daher mit einem wärmeleitenden Diffusionsvlies, ähnlich der GDL bedeckt. Dieses Vlies mit einer Dicke von 200 µm ist ein poröses Kohlenstoffgeflecht und erzwingt eine feste Positionierung, so dass sich die Befeuchtungsfläche nicht zwischen den Unipolarplatten bewegen kann.

Das Diffusionsvlies sorgt weiter für identische Bedingungen der wasserstoff- und luftseitigen Wasserdiffusion hinsichtlich der Diffusionswege. Abbildung 59 zeigt den funktionellen Aufbau der untersuchten Zellinternen Befeuchtung mit dem Diffusionsvlies anhand des MEA Typs 3.

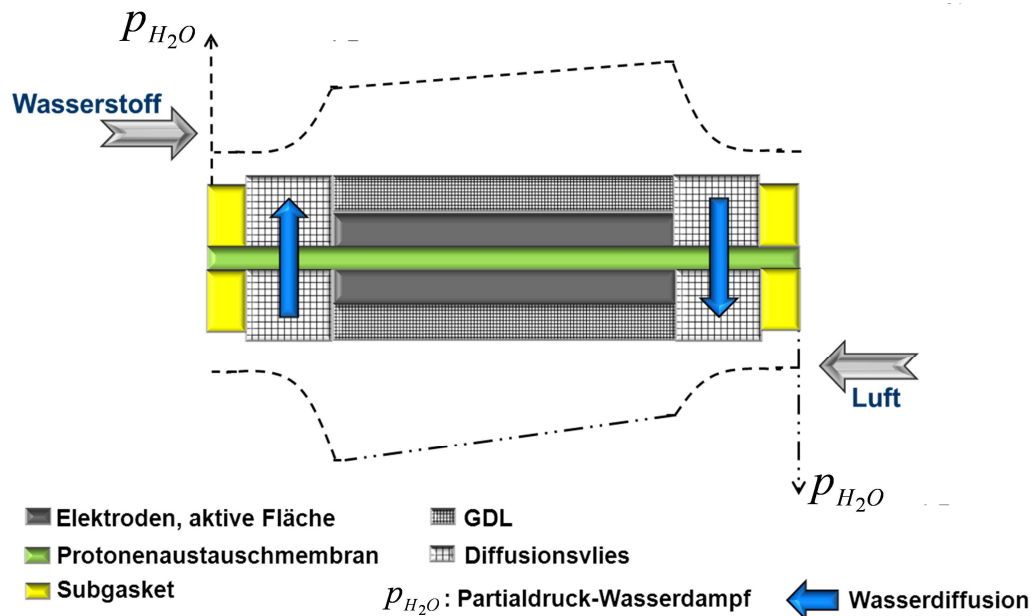


Abbildung 59: Zellinterne Befeuchtung mit GDL über den Elektroden und Diffusionsvlies über den Befeuchtungsflächen

Mit dem Aufbau aus Abbildung 59 ist der Einfluss von Druckschwankungen von Wasserstoffseite und Luftseite gemindert, die Befeuchtungsflächen sind zwischen den Diffusionsvliesen eingespannt und können sich nicht ausbeulen. Einem möglichen Temperaturanstieg an den Grenzflächen von den Elektroden zur Befeuchtungsfläche kann durch die Wärmeabfuhr des wärmeleitenden Diffusionsvlieses vorgebeugt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten keine Rissbildung aufgrund mechanischer oder thermischer Beanspruchung.

Korrosion

Die Protonenaustauschmembran fördert durch ihre Sulfonierung eine saure Umgebung in der Brennstoffzelle. Die saure Umgebung kann dazu führen, dass Korrosion an unbeständigen Materialien auftritt. Werden beispielsweise Bipolarplatten in einem Brennstoffzellenstapel aus unbehandeltem Edelstahl verwendet, so können diese durch Korrosion beschädigt werden und zu einer irreversiblen Schädigung der Brennstoffzelle führen. Ebenso können Mikrorisse einer mit Korrosionsschutz behandelten metallischen Bipolarplatte in einer sauren Umgebung dazu führen, dass die Bipolarplatte durch Korrosion beschädigt wird. Bei der Zellinternen Befeuchtung verhindert das verwendete Diffusionsvlies einen direkten Kontakt von saurer Membran zur Bipolarplatte. Dennoch bietet die Zellinterne Befeuchtung ein erhöhtes Risiko

bezüglich einer Schädigung durch Korrosion. Je nach Porosität des Diffusionsvlieses können einzelne Membrananteile an die Oberfläche der Bipolarplatte gelangen.

Die Laboreinzelzelle beinhaltet Unipolarplatten¹⁸ aus Graphit. Ein Einfluss der sauren Umgebung auf diese Unipolarplatten war nicht sichtbar. Eine erhöhte Korrosion metallischer Uni-/Bipolarplatten aufgrund der Zellinternen Befeuchtung ist nicht untersucht worden.

8.1.2 Chancen

Die Zellinterne Befeuchtung ist Bestandteil der MEA, grob betrachtet ein Teil des Brennstoffzellenstapels. Im Gesamten betrachtet stellt die Zellinterne Befeuchtung somit ein Detail eines Brennstoffzellenaggregates dar. Doch gerade aus einem übergeordneten Blickwinkel sind die Möglichkeiten und Chancen der Zellinternen Befeuchtung ersichtlich. Abbildung 7 zeigt den Aufbau eines Brennstoffzellenaggregates, unterteilt in die Baugruppen Brennstoffzellenstapel, Kühlung, H₂-Rückführung, Luftversorgung und MSR-System (Messen, Steuern, Regeln). Der Einfluss der Zellinternen Befeuchtung erstreckt sich auf jede Baugruppe des Brennstoffzellenaggregates. Der Wasserhaushalt des Brennstoffzellenaggregats wird derzeit vorwiegend innerhalb der Luftversorgung durch einen externen Befeuchter eingestellt. Durch den Luftverdichter wird die angesaugte Umgebungsluft komprimiert und dem Befeuchter zugeleitet. Die durch das Abgas befeuchtete Zuluft wird anschließend dem Brennstoffzellenstapel zugeführt. Die Durchströmung der Luft durch den Befeuchter bedingt einen Druckverlust. Diesen Druckabfall muss der Luftverdichter zusätzlich aufbringen, um den geforderten Druck am Eintritt des Brennstoffzellenstapels bereitstellen zu können. Die zusätzliche Leistungsaufnahme aufgrund des Druckabfalls über den Befeuchter kann bis zu einigen hundert Watt Verlustleistung betragen. Eine Zellinterne Befeuchtung bietet an der Stelle die Möglichkeit, den externen Befeuchtungsaufwand zu reduzieren und damit die peripheren Druckverluste über den Befeuchter zu mindern. Sollte die Zellinterne Befeuchtung die externe Befeuchtung vollständig ersetzen können, so ist derzeit eine Masseeinsparung der Peripheriekomponenten eines Brennstoffzellenaggregates von bis zu 10 % sowie eine Einsparung des Volumens der Peripheriekomponenten von bis zu 20 % möglich. Im Falle eines Verzichts auf die externe Befeuchtung würde gleichfalls der regelungstechnische Aufwand reduziert und die Befeuchterklappe zur Feuchteregelung entfallen. Die Systemkomplexität würde somit reduziert.

Wie ebenfalls in Abbildung 7 angedeutet, benötigt die befeuchtete Zuluft Zeit um durch Verrohrungen bis zum Eintritt des Brennstoffzellenstapels zu strömen. Wenn beim stationären Betrieb im unteren Leistungsbereich des Brennstoffzellenaggregates eine höhere Leistungsanforderung auftritt, wird mehr Zuluft benötigt, welche befeuchtet

¹⁸ Für die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit wurde die Laboreinzelzelle aus Abbildung 21 verwendet. Gegenüber einem Brennstoffzellenstapel müssen Einzelzellen den Strom nicht zur benachbarten Zelle weiterleiten (bipolar). Für Einzelzellen wird der Begriff Unipolarplatte als elektrisch leitendes Flussfeld verwendet.

werden muss. Die mögliche Befeuchtung ist allerdings abhängig von der Produktwasserproduktion, welche sich direkt proportional zum elektrischen Strom verhält,

$$\dot{m}_{\text{Produktwasser}} = \frac{I}{2 \cdot F} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad . \quad 8.2$$

Die Folge ist, dass erst dann mehr Wasser zur Befeuchtung am Befeuchter ankommt, wenn der elektrische Strom des Brennstoffzellenstapels ansteigt und das Produktwasser mit der Abluft zum Befeuchter geströmt ist. Von hier aus wird die Zuluft befeuchtet und strömt zum Eintritt des Brennstoffzellenstapels. Die Befeuchtung nimmt Zeit in Anspruch, in welcher die Zuluft am Eintritt des Brennstoffzellenstapels nicht optimal befeuchtet sein kann. Es kann somit vorkommen, dass der Brennstoffzellenstapel zeitweise mit zu wenig befeuchteter Zuluft betrieben wird. Die Auswirkung einer zu niedrigen Befeuchtung der Brennstoffzelle zeigt Abbildung 60 prinzipiell anhand der Polarisationskurve. Bei einem stationären Betriebspunkt der Brennstoffzelle ergibt das Flächenintegral unterhalb der Polarisationskurve die elektrische Wirkleistung. Das Flächenintegral oberhalb der Polarisationskurve ist die Wärmeleistung, welche mit dem Kühlmittel aus dem Brennstoffzellenstapel abgeführt wird. Die obere Grenze für \dot{Q} ist U_{th} , vgl. Kapitel 4.

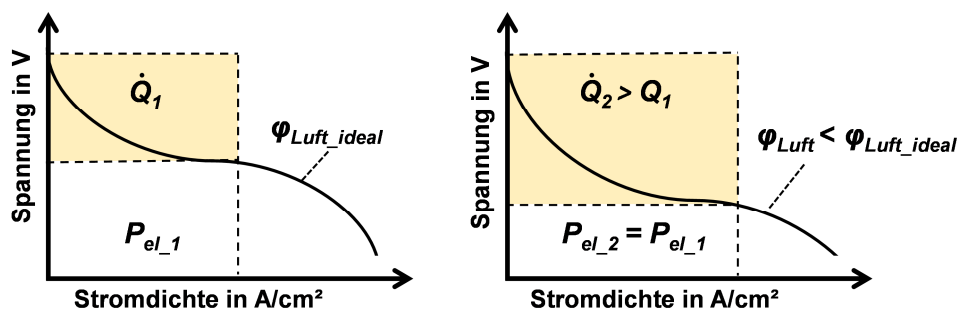


Abbildung 60: Polarisationskurve und Wirkungsgradverlust aufgrund zu geringer Befeuchtung, links ideale Luftfeuchte, rechts niedrige Luftfeuchte

Ist die Zuluft aufgrund der Trägheit der Befeuchtung bei einer hohen Leistung unzureichend befeuchtet, fällt die Polarisationskurve ab. Der Wirkungsgrad sinkt. Wird eine konstante Leistung der Brennstoffzelle gefordert, so wird durch den schlechteren Wirkungsgrad mehr Wärme produziert. Daraufhin muss die Kühlmittelpumpe einen höheren Massenstrom fördern, was eine zusätzliche parasitäre Leistungsaufnahme erfordert.

Die Dynamik der Gasbefeuchtung kann mit der Zellinternen Befeuchtung gesteigert werden. Parasitäre Verluste und Einbußen des Wirkungsgrades können so abgeschwächt werden. Direkt vor Eintritt in die aktive Fläche werden die Betriebsgase durch die austretenden feuchten (Ab-)Gase befeuchtet. Diese Art der Befeuchtung stellt den kürzesten Weg zur Befeuchtung der Zuluft bzw. des Wasserstoffes dar.

Eine Zellinterne Luftbefeuchtung wirkt sich weiterhin positiv auf die H_2 -Rückführung aus. Derzeit wird in verschiedenen Brennstoffzellenaggregaten der im Brennstoffzellenstapel nicht umgesetzte Wasserstoff mittels einer Strahlpumpe wieder zurück an

den Eintritt des Brennstoffzellenstapels geführt. Zur Unterstützung der Wasserstoffrezirkulation kann ein zusätzlicher Verdichter in die H_2 -Rückführung integriert werden. Der Verdichter könnte örtlich zwischen dem Austritt des Brennstoffzellenstapels und der Ansaugung der Strahlpumpe positioniert sein und für eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der H_2 -Rückführung sorgen. Die Strahlpumpe kann in Kombination mit dem Druckregler des Speichersystems so ausgelegt werden, dass eine hinreichend hohe Rezirkulation des Wasserstoffes erreicht wird. Wird der von dem Brennstoffzellenstapel austretende Wasserstoff entfeuchtet, was bei einer Zellinternen Luftbefeuchtung der Fall ist, so kann die Strahlpumpe einen höheren H_2 -Massenstrom rezirkulieren. Das am Austritt des Brennstoffzellenstapels auf die Zuluft übertragene Wasser muss nicht gemeinsam mit dem Wasserstoff rezirkuliert werden. Die Leistungsfähigkeit der Strahlpumpe steigt, was eine höhere Rezirkulation des Wasserstoffes zur Folge hat. Diesbezüglich wurde eine Untersuchung durchgeführt, in welcher eine Strahlpumpe mit verschiedenen relativen Feuchten des Wasserstoffes vermessen wurde. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Abbildung 61. Eine Entfeuchtung des Wasserstoffes durch eine Zellinterne Luftbefeuchtung von 90 % auf 5 % relative Feuchte hat eine deutliche Steigerung der Rezirkulation zur Folge, wobei das Wasserstoffverhältnis um bis zu 10 % gesteigert werden kann.

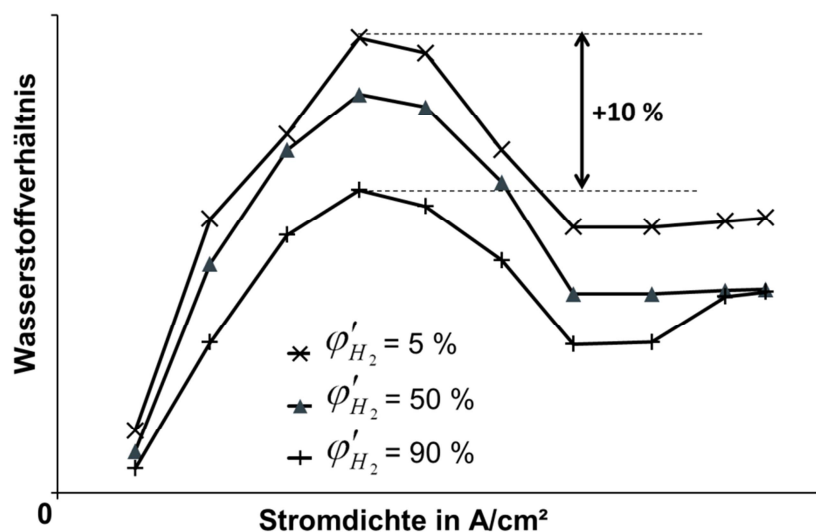


Abbildung 61: Wasserstoffverhältnis λ_{H_2} bei verschiedenen relativen Feuchten des Wasserstoffes am Austritt des Brennstoffzellenstapels

Besonders im Bereich geringer Stromdichten, bei welchen das Wasserstoffverhältnis durch die niedrige Rezirkulationsleistung der Strahlpumpe gering ist, würde durch die Zellinterne Luftbefeuchtung das Wasserstoffverhältnis steigen.

Ein Anstieg des Wasserstoffverhältnisses ist gerade dann interessant, wenn innerhalb der H_2 -Rückführung und im Besonderen innerhalb der Wasserstoffseite im Brennstoffzellenstapel Kondensation des Wasserdampfes auftreten kann. In die H_2 -Rückführung wird daher üblicherweise ein Wasserabscheider integriert. Dieser kann direkt am Wasserstoffaustritt des Brennstoffzellenstapels positioniert sein und soll in der

Gasströmung enthaltene Wassertropfen abscheiden. Wird das Gasgemisch vor Austritt aus dem Brennstoffzellenstapel entfeuchtet, so könnte auf den Wasserabscheider verzichtet werden. Das Volumen der H_2 -Rückführung würde weiter reduziert werden.

8.2 Untersuchung zur Übertragungsfähigkeit der zellinternen Befeuchtungsflächen

Die Wasser-Übertragungsfähigkeit der Protonenaustauschmembran wurde mit verschieden großen Befeuchtungsflächen jeweils für die Zellinterne Luft- und Wasserstoffbefeuchtung untersucht. Hierfür wurden MEA des Typs 1 und des Typs 2¹⁹ in der Laboreinzelzelle verbaut. Die Elektroden der MEA wurden mit Teflonfolie bedeckt, so dass die in die Laboreinzelzelle eingeleiteten Gase nicht mit den Elektroden der MEA in Berührung standen. Lediglich die mit dem Diffusionsvlies bedeckten Befeuchtungsflächen standen in Kontakt mit den eingeleiteten Gasen. Abbildung 62 zeigt den Aufbau der Laboreinzelzelle.

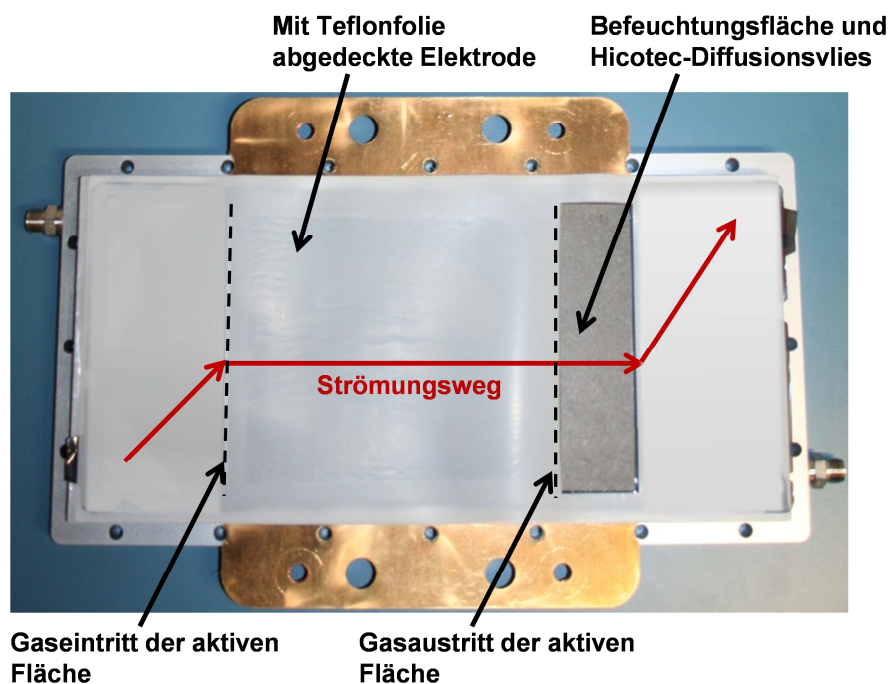


Abbildung 62: Messaufbau zur Untersuchung der Befeuchtungsflächen

Im Unterschied zum Aufbau der Laboreinzelzelle für den funktionalen Brennstoffzellenbetrieb sind die Teflondichtungen bei dieser Untersuchung derart ausgeschnitten, dass auf der Wasserstoff- und auf der Luftseite ausschließlich eine Öffnung für die Befeuchtungsflächen vorhanden ist. Die eingeleiteten Gase, befeuchteter Wasserstoff und befeuchtete Luft, können so durch das Flussfeld strömen ohne dass eine chemische Reaktion stattfindet. Durch die Befeuchtungsfläche kann Wasser zwischen den Gasen ausgetauscht werden. Ohne die chemische Reaktion an den Elektroden und ohne Produktwasserbildung, stimmen jedoch die Massenströme für den feuchten Wasserstoff und die feuchte Abluft an den jeweiligen Austritten der aktiven Fläche nicht mit

¹⁹ Vgl. Abbildung 55

den resultierenden Massenströmen während des Brennstoffzellenbetriebes überein. Die Umsetzung der Betriebsgase zu Produktwasser und ein gleichzeitiges Abnehmen der Konzentration an Wasserstoff und Sauerstoff müssen bei den Untersuchungen daher berücksichtigt werden. Die zugeführten Gase werden derart konditioniert, dass für die Untersuchungen zur Wasserstoff- und zur Luftbefeuchtung realitätsnahe Gasgemische und Massenströme in die Befeuchtungsfläche einströmen. Die Konditionierung der Gase erfolgt mit einem Prüfstand. Die im Prüfstand verbaute Laboreinzelle ist mit vier Feuchte- und vier Temperatursensoren an den Gasein- und Gasaustritten ausgestattet. Die Aufnahme der relativen Gasfeuchten und der zugehörigen Gastemperaturen erlaubt die Berechnung der ein- und ausströmenden Wassermassenströme. Sind die Wassermassenströme der Gasein- und Gasaustritte bekannt, kann eine Massenbilanz für den durch die Befeuchtungsfläche übertragenen Wassermassenstrom ermittelt werden.

8.2.1 Wasserstoffbefeuchtung

Über die Befeuchtungsfläche strömen jeweils zwei binäre Gasgemische. Auf der Wasserstoffseite strömt feuchter Wasserstoff, also trockener Wasserstoff und Wasserdampf. Auf der Luftseite strömt feuchte Luft, also trockene Luft und Wasserdampf. Bei der Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung wird Wasser von der feuchten Abluft der Brennstoffzelle auf den zugeführten trockeneren Wasserstoff übertragen. Der Luftmassenstrom wird dabei entfeuchtet, der Wasserstoffmassenstrom befeuchtet. Der wasserstoffseitige Gasmassenstrom am Eintritt in die Befeuchtungsfläche ist somit geringer als der Gasmassenstrom am Austritt der Befeuchtungsfläche. Auf der Luftseite ist der Gasmassenstrom am Eintritt in die Befeuchtungsfläche größer, als am Austritt der Befeuchtungsfläche. Die in die Befeuchtungsfläche einströmenden und ausströmenden Gasmassenströme zeigt Abbildung 63.

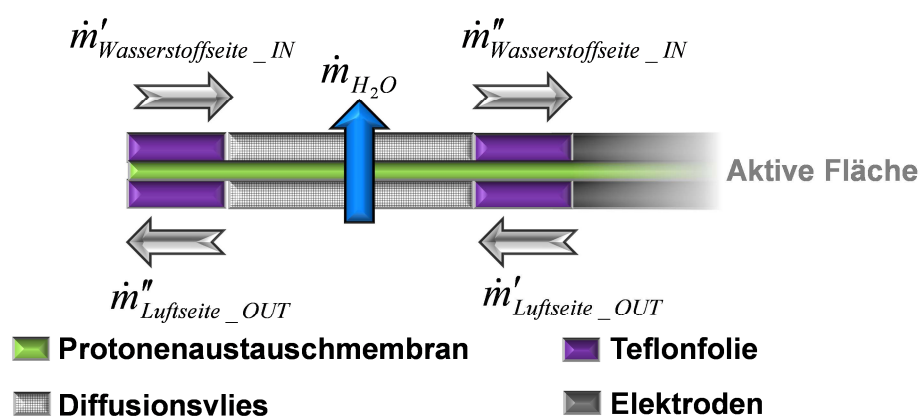


Abbildung 63: Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung, ein- und austretende Massenströme

Die einfachen Strichgrößen der Symbole stellen die in die Befeuchtungsfläche einströmenden Stoffströme dar. Die doppelten Strichgrößen der Symbole stehen für ausströmende Stoffströme. Die Indizes stehen für den Gaseintritt "IN" und Gasaustritt "OUT" der aktiven Fläche, so wie es im Brennstoffzellenbetrieb der Fall ist.

$\dot{m}'_{\text{Wasserstoffseite_IN}}$ ist der wasserstoffseitig zugeführte Gesamtmassenstrom, bestehend aus trockenem Wasserstoff $\dot{m}_{H_2_IN}$ und Wasserdampf $\dot{m}_{H_2O_IN}$. Über die Befeuchtungsfläche wird der Massenstrom $\dot{m}'_{\text{Wasserstoffseite_IN}}$ mit dem übertragenen Wassermassenstrom \dot{m}_{H_2O} befeuchtet. Der wasserstoffseitig aus der Befeuchtungsfläche ausströmende Massenstrom ist $\dot{m}''_{\text{Wasserstoffseite_IN}}$. Dieser Massenstrom strömt wasserstoffseitig in die aktive Fläche der Brennstoffzelle ein.

Auf der Luftseite strömt der Massenstrom $\dot{m}'_{\text{Luftseite_OUT}}$ in die Befeuchtungsfläche ein. Dieser Massenstrom strömt aus der aktiven Fläche der Brennstoffzelle aus und besteht aus der trockenen Abluft $\dot{m}_{\text{Luft_OUT}}$ und Wasserdampf $\dot{m}_{H_2O_OUT}$. Der entfeuchtete Luftmassenstrom $\dot{m}''_{\text{Luftseite_OUT}}$ strömt aus der Befeuchtungsfläche heraus. Die Massenströme können formuliert werden zu,

$$\dot{m}'_{\text{Wasserstoffseite_IN}} = \dot{m}_{H_2_IN} + \dot{m}_{H_2O_IN} \quad 8.3$$

$$\dot{m}''_{\text{Wasserstoffseite_IN}} = \dot{m}_{H_2_IN} + \dot{m}_{H_2O_IN} + \dot{m}_{H_2O} \quad 8.4$$

$$\dot{m}'_{\text{Luftseite_OUT}} = \dot{m}_{\text{Luft_OUT}} + \dot{m}_{H_2O_OUT} \quad 8.5$$

$$\dot{m}''_{\text{Luftseite_OUT}} = \dot{m}_{\text{Luft_OUT}} + \dot{m}_{H_2O_OUT} - \dot{m}_{H_2O} \quad 8.6$$

Für eine Nachstellung des Brennstoffzellenbetriebs muss der zugeführte trockene Wasserstoffmassenstrom am Eintritt der Befeuchtungsfläche

$$\dot{m}_{H_2_IN} = \frac{I}{2F} \cdot \lambda_{H_2} \cdot M_{H_2} \quad 8.7$$

betragen. Als Wasserstoffverhältnis wurde bei der Versuchsdurchführung $\lambda_{H_2} = 1,5$ gewählt. Der zugeführte trockene Luftmassenstrom muss um den verbrauchten Anteil des Sauerstoffes reduziert werden und beträgt

$$\dot{m}_{\text{Luft_OUT}} = \frac{I}{4F} \cdot \frac{1}{0,23} \cdot \lambda_{\text{Luft}} \cdot M_{O_2} - \frac{I}{4F} \cdot M_{O_2} \quad 8.8$$

Als Luftverhältnis wurde $\lambda_{\text{Luft}} = 1,8$ gewählt. Die zugeführten Wassermassenströme werden mit der Gleichung zur Wasserdampfbeladung eines Gases

$$x = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \quad 8.9$$

berechnet. p_{H_2O} ist der Wasserdampfpartialdruck und p der Gesamtdruck des feuchten Gases. Aus der Gleichung 8.1 mit Berücksichtigung der Strichgrößen und Gleichung 8.9 können die Wassermassenströme berechnet werden. Für den wasserstoffseitig in die Befeuchtungsfläche einströmenden Wassermassenstrom folgt

$$\dot{m}_{H_2O_IN} = \frac{\frac{\phi'_{H_2_IN} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}}{p - \frac{\phi'_{H_2_IN} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \cdot \dot{m}_{H_2} \quad 8.10$$

und der wasserstoffseitig aus der Befeuchtungsfläche ausströmende Wassermassenstrom ist

$$\dot{m}_{H_2O_IN} + \dot{m}_{H_2O} = \frac{\frac{\phi''_{H_2_IN} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}}{p - \frac{\phi''_{H_2_IN} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \cdot \dot{m}_{H_2} \quad 8.11$$

Für den luftseitig in die Befeuchtungsfläche einströmenden Wassermassenstrom folgt

$$\dot{m}_{H_2O_OUT} = \frac{\frac{\phi'_{Luft_OUT} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}}{p - \frac{\phi'_{Luft_OUT} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}_{Luft} \quad 8.12$$

und der luftseitig aus der Befeuchtungsfläche ausströmenden Wassermassenstrom beträgt

$$\dot{m}_{H_2O_OUT} - \dot{m}_{H_2O} = \frac{\frac{\phi''_{Luft_OUT} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}}{p - \frac{\phi''_{Luft_OUT} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{100}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}_{Luft} \quad 8.13$$

Die Subtraktion der Gleichung 8.10 von Gleichung 8.11 ergibt den übertragenen Wassermassenstrom auf die Wasserstoffseite,

$$\dot{m}_{H_2O_IN} + \dot{m}_{H_2O} - \dot{m}_{H_2O_IN} = \dot{m}_{H_2O} \quad 8.14$$

Die Subtraktion der Gleichung 8.12 von Gleichung 8.13 ergibt den Wassermassenstrom welcher der Luftseite entzogen wurde,

$$\dot{m}_{H_2O_OUT} - \dot{m}_{H_2O} - \dot{m}_{H_2O_OUT} = -\dot{m}_{H_2O} \quad 8.15$$

Bei der Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung wird davon ausgegangen, dass im Betrieb der Brennstoffzelle die Abluft mit einer relativen Feuchte nahe der Sättigung aus der aktiven Fläche heraus in die Befeuchtungsfläche einströmt. Die relative Feuchte der Luft, welche für die Untersuchung zur Wasserübertragungsfähigkeit in die Laboreinzelle eingeleitet werden soll, muss somit ebenfalls mit einem Wassergehalt nahe der Sättigungsgrenze eingeleitet werden. Die verwendeten kapazitiven Feuchtesensoren können allerdings nur relative Feuchten bis 100 % detektieren. Zweiphasengemische, welche durch Wasserkondensation entstehen, können von den Sensoren nicht vollständig erfasst werden. Die Folge für Gasfeuchten über 100 % ist eine unstimmmige Massenbilanz der Wassermassenströme.

Für die Ermittlung der Wasserübertragungsfähigkeit wurden deshalb drei relative Feuchten der in die Befeuchtungsfläche einströmenden Luft untersucht, $\varphi'_{Luft_OUT} =$ (90 %, 80 % und 50 %). Die Temperatur der Gase und der Befeuchtungsfläche betrug 80 °C. Das Vorgehen sollte für die jeweils untersuchten Befeuchtungsflächen drei Messreihen zur Wasserübertragung generieren. Von diesen drei Messreihen aus sollte anschließend mathematisch auf $\varphi'_{Luft_OUT} = 100$ % extrapoliert werden.

Der Wasserstoff wurde mit einer relativen Feuchte von $\varphi'_{H_2_IN} = 20$ % bezogen auf 80 °C in die Befeuchtungsfläche eingeleitet. Der wasserstoffseitige Druck war gleich dem luftseitigen Druck und betrug 2 bar. Der übertragene Wassermassenstrom wurde anhand Gleichung 8.14 ermittelt.

Die Gleichungen 8.7 und 8.8 zeigen, dass sich die der Befeuchtungsfläche zugeführten trockenen Gasmassenströme Luft und Wasserstoff proportional zum Strom des nachgebildeten Brennstoffzellenbetriebes und damit auch proportional zur Stromdichte verhalten. Das proportionale Verhalten erlaubt die Darstellung der mit den Gleichungen 8.14 und 8.15 ermittelten Wasserübertragung als Funktion der Stromdichte. Die trockenen Gasmassenströme werden der entsprechenden Stromdichte zugeordnet. Die Auftragung des übertragenen Wassermassenstroms über der Stromdichte wird gewählt, da der übertragene Wassermassenstrom so direkt mit gemessenen Polarisationskurven einer Brennstoffzelle in Zusammenhang zu bringen ist. Ist der übertragene Wassermassenstrom über der Stromdichte bekannt, können daraus die relativen Feuchten der in die Brennstoffzelle einströmenden Betriebsgase ermittelt werden. Mit einem bekannten Kennfeld von Polarisationskurven in Abhängigkeit der relativen Feuchten der Betriebsgase können die Betriebspunkte der Brennstoffzelle mit Zellinterner Befeuchtung abgeleitet werden.

Die maximal mögliche Wasserübertragung der Zellinternen Befeuchtung unter den betrachteten Bedingungen kann theoretisch ermittelt werden. Die relative Feuchte des ausströmenden Wasserstoffes $\varphi''_{H_2_IN}$ kann unter isothermen Bedingungen im Bereich der Befeuchtungsfläche maximal die relative Feuchte der einströmenden Luft φ'_{Luft_OUT} annehmen. Dies entspricht einem Partialdruckausgleich zwischen dem wasserstoffseitig austretenden Wasserdampf und dem luftseitig eintretenden Wasserdampf. Den maximal möglichen Wassermassenstrom für die gewählten Untersuchungen zeigen die Geraden in Abbildung 64.

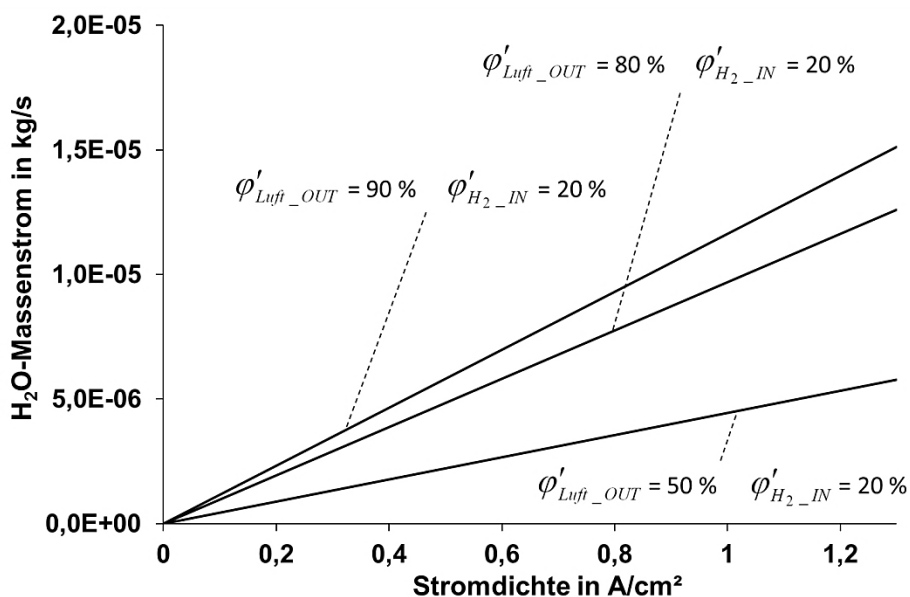


Abbildung 64: Wasserstoffbefeuchtung, maximal mögliche Wasserübertragung für die untersuchten Feuchtekombinationen bei 80 °C

Die Abbildungen 64, 65 und 66 zeigen die experimentell ermittelten Wassermassenströme über der Stromdichte für verschiedene Befeuchtungsflächen von 8...32 cm², eine Temperatur von 80 °C und relative Gasfeuchten $\phi'_{Luft_OUT} = (50 \text{ \%}; 80 \text{ \%}; 90 \text{ \%})$, $\phi'_{H_2_IN} = 20 \text{ \%}$.

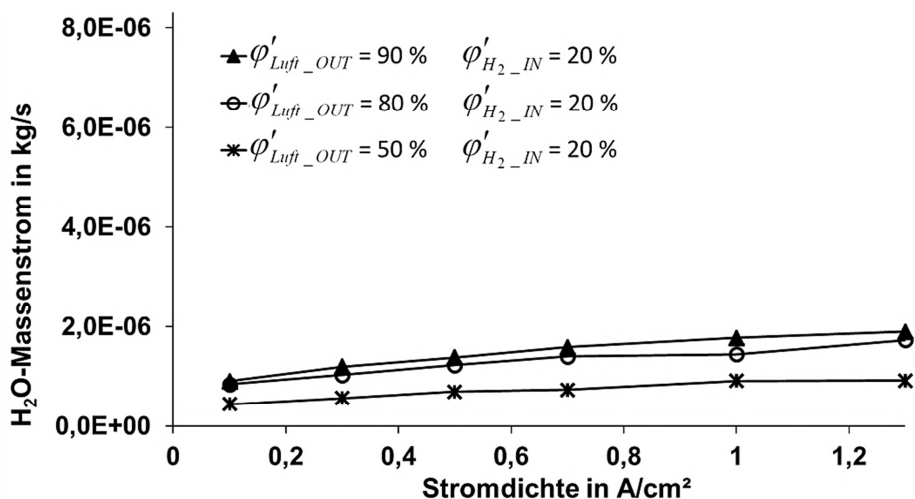


Abbildung 65: Wasserstoffbefeuchtung, gemessene Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 8 cm²

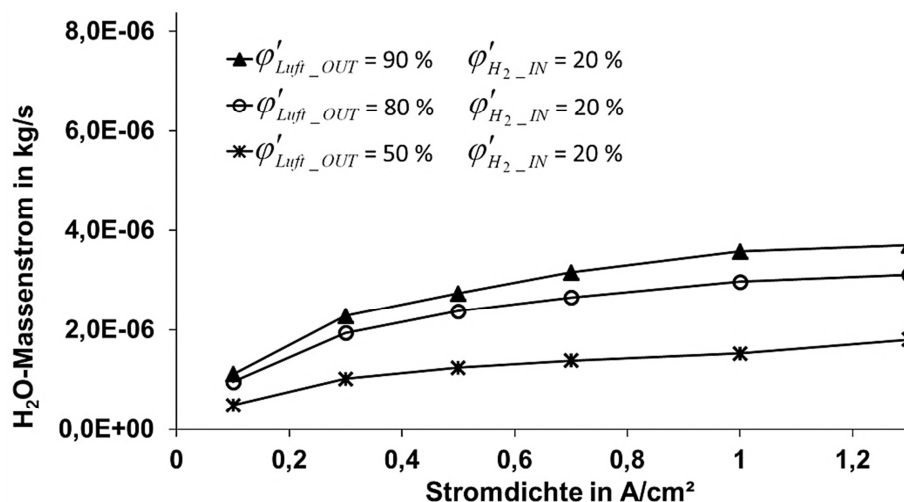


Abbildung 66: Wasserstoffbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 16 cm²

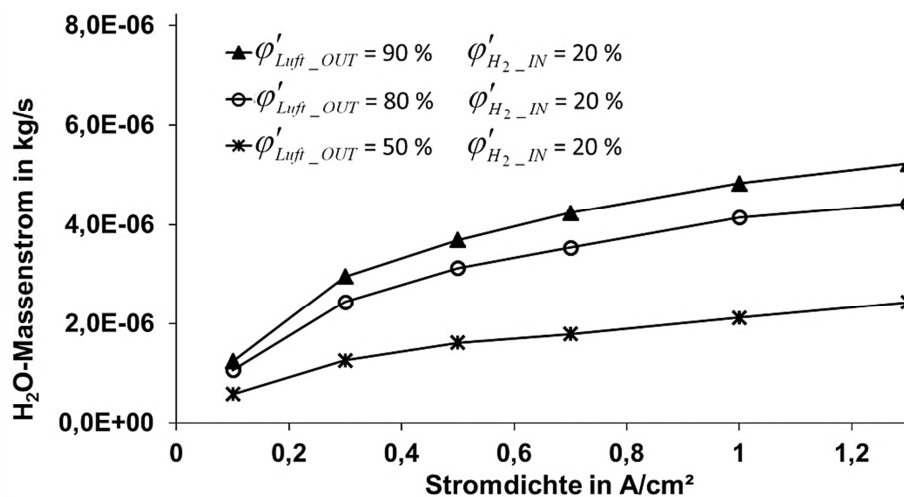


Abbildung 67: Wasserstoffbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 32 cm²

Die Messungen zeigen einen stetigen Verlauf, welcher mit Zunahme der Stromdichte an Steigung abnimmt. Erwartungsgemäß findet die höchste Wasserübertragung bei der größten vermessenen Befeuchtungsfläche von 32 cm² und dem größten Feuchtegradienten statt.

Wird eine feste Stromdichte betrachtet, so können die übertragenen Wassermassenströme in Abhängigkeit von $\phi'_{Luft-OUT}$ dargestellt werden. Diese Abhängigkeit zeigen Abbildung 68 für die Stromdichte 0,3 A/cm² und Abbildung 69 für die Stromdichte 0,7 A/cm².

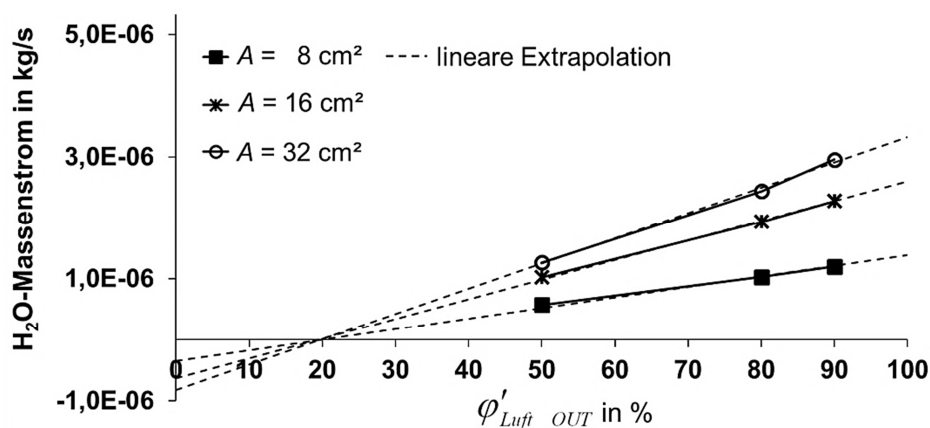


Abbildung 68: Wasserstoffbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit von ϕ'_{Luft_OUT} für die Stromdichte 0,3 A/cm²

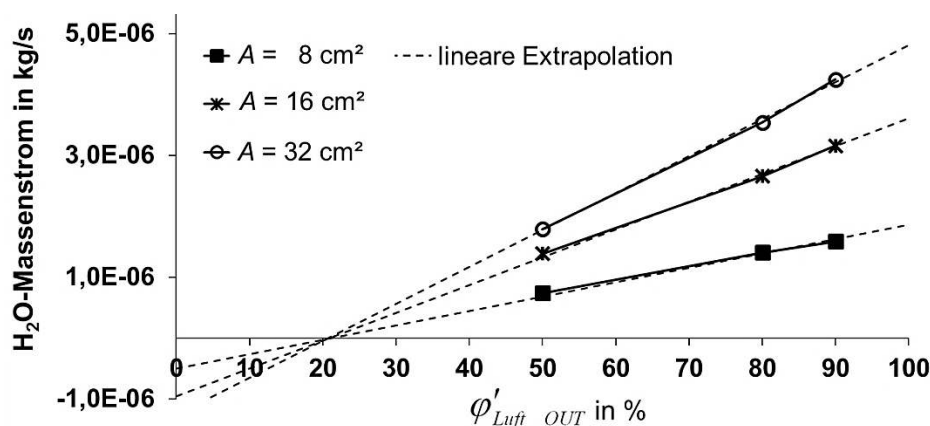


Abbildung 69: Wasserstoffbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit von ϕ'_{Luft_OUT} für die Stromdichte 0,7 A/cm²

Es besteht eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen dem übertragenen Wassermassenstrom und dem Feuchtegradienten $\Delta \phi = \phi'_{Luft_OUT} - \phi'_{H_2_IN}$ der beiden in die Befeuchtungsfläche einströmenden Gase. Werden die Messwerte auf den möglichen Bereich von $\phi'_{Luft_OUT} : 0 \dots 100 \%$ extrapoliert, so fällt auf, dass die übertragenen Wassermassenströme um den Bereich $\phi'_{Luft_OUT} = 20 \%$ zu 0 werden. Die Nullstelle ist auf $\phi'_{H_2_IN}$ zurückzuführen, welche ebenfalls 20 % beträgt. An dieser Stelle liegt somit keine treibende Kraft für einen Wassertransport vor; die Wasserdampf-Partialdrücke beider in die Befeuchtungsfläche einströmenden Gase sind identisch. Die lineare Extrapolation erfolgt hierbei von der angenommenen Nullstelle $\phi'_{Luft_OUT} = 20 \%$.

8.2.2 Luftbefeuchtung

Bei der Zellinternen Luftbefeuchtung wird Wasser von dem feuchten Wasserstoff am Austritt der Brennstoffzelle auf die zugeführte trockenere Zuluft übertragen. Aufgrund einer Befeuchtung der Luft bzw. einer Entfeuchtung des Wasserstoffes ändern sich sowohl wasserstoffseitig als auch luftseitig die aus der Befeuchtungsfläche ausströmenden Gasmassenströme gegenüber den jeweiligen in die Befeuchtungsfläche

einströmenden Gasmassenströmen. Die in die Befeuchtungsfläche ein- und ausströmenden Gasmassenströme für eine Zellinterne Luftbefeuchtung zeigt Abbildung 70.

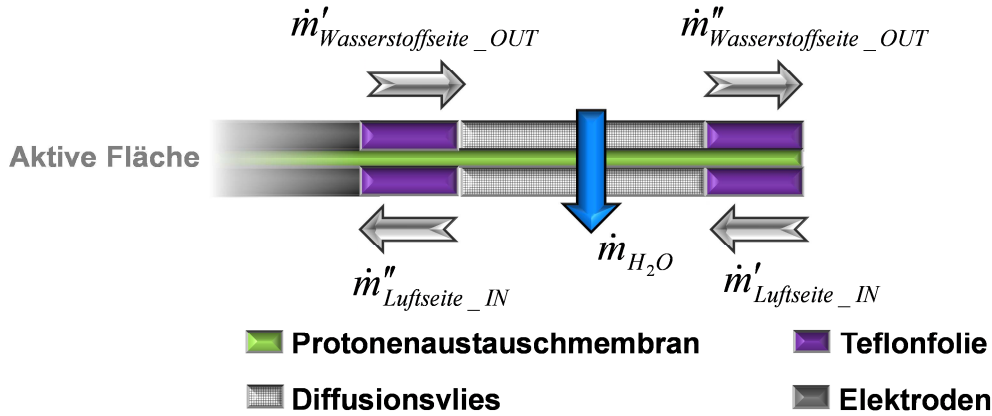


Abbildung 70: Zellinterne Luftbefeuchtung, ein- und austretende Massenströme

Wie bei der Wasserstoffbefeuchtung beschrieben, stellen auch bei der Luftbefeuchtung die einfachen Strichgrößen der Symbole die in die Befeuchtungsfläche einströmenden Stoffgrößen und die doppelten Strichgrößen der Symbole die ausströmenden Stoffgrößen dar. Die Indizes stehen für den Gaseintritt "IN" und Gasaustritt "OUT" der aktiven Fläche, so wie es im Brennstoffzellenbetrieb der Fall ist. $\dot{m}'_{Luftseite_IN}$ ist der Gesamtmassenstrom aus trockener Luft \dot{m}_{Luft_IN} und Wasserdampf $\dot{m}_{H_2O_IN}$, welcher luftseitig der Befeuchtungsfläche zugeführt wird. Über die Befeuchtungsfläche wird \dot{m}'_{Luft_IN} mit dem übertragenen Wassermassenstrom \dot{m}_{H_2O} befeuchtet. Der luftseitig aus der Befeuchtungsfläche ausströmende Massenstrom ist $\dot{m}''_{Luftseite_IN}$. Der Massenstrom strömt luftseitig in die aktive Fläche der Brennstoffzelle ein.

Auf der Wasserstoffseite strömt $\dot{m}'_{Wasserstoffseite_OUT}$ in die Befeuchtungsfläche ein. Dieser Massenstrom strömt aus der aktiven Fläche der Brennstoffzelle aus und besteht aus dem trockenen Wasserstoff $\dot{m}_{H_2_OUT}$ und dem Wasserdampf $\dot{m}_{H_2O_OUT}$. Der entfeuchtete Wasserstoffmassenstrom $\dot{m}''_{Wasserstoffseite_OUT}$ strömt aus der Befeuchtungsfläche heraus. Die Gasmassenströme können formuliert werden zu,

$$\dot{m}'_{Luftseite_IN} = \dot{m}_{Luft_IN} + \dot{m}_{H_2O_IN} \quad 8.16$$

$$\dot{m}''_{Luftseite_IN} = \dot{m}_{Luft_IN} + \dot{m}_{H_2O_IN} + \dot{m}_{H_2O} \quad 8.17$$

$$\dot{m}'_{Wasserstoffseite_OUT} = \dot{m}_{H_2_OUT} + \dot{m}_{H_2O_OUT} \quad 8.18$$

$$\dot{m}''_{Wasserstoffseite_OUT} = \dot{m}_{H_2_OUT} + \dot{m}_{H_2O_OUT} - \dot{m}_{H_2O} \quad 8.19$$

Für eine Nachstellung des Brennstoffzellenbetriebes muss der zugeführte trockene Luftmassenstrom am Eintritt der Befeuchtungsfläche

$$\dot{m}_{Luft_IN} = \frac{I}{4F} \cdot \frac{1}{0,23} \cdot \lambda_{Luft} \cdot M_{O_2} \quad 8.20$$

betragen. Für die Untersuchung wurde ein Luftverhältnis $\lambda_{Luft} = 1,8$ gewählt. Der zugeführte trockene Wasserstoffmassenstrom muss um den verbrauchten Anteil des Wasserstoffes reduziert werden und beträgt

$$\dot{m}_{H_2-OUT} = \frac{I}{2F} \cdot \lambda_{H_2} \cdot M_{H_2} - \frac{I}{2F} \cdot M_{H_2} \quad 8.21$$

Für das Wasserstoffverhältnis wurde $\lambda_{H_2} = 1,5$ gewählt.

Die in die Befeuchtungsfläche ein- und ausströmenden Wassermassenströme und der übertragene Wassermassenstrom werden analog zur Wasserstoffbefeuchtung berechnet, vgl. Kapitel 8.2.1.

Bei der Luftbefeuchtung wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoff mit einer relativen Feuchte bis zur Sättigung aus der aktiven Fläche heraus in die Befeuchtungsfläche einströmen kann. Die relative Feuchte des Wasserstoffes, welche für die Untersuchung zur Wasserübertragungsfähigkeit in die Laboreinzelle eingeleitet werden soll, müsste somit ebenfalls mit einem Wassergehalt bis zur Sättigungsgrenze eingeleitet werden, um so eine realitätsnahe Wasserübertragung abbilden zu können.

Die relative Feuchte des in die Befeuchtungsfläche einströmenden Wasserstoffes wird auf $\phi'_{H_2-OUT} = 90 \%$ festgelegt. Die Temperatur der einströmenden Gase und der Befeuchtungsfläche ist $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Der wasserstoffseitige Druck ist gleich dem luftseitigen Druck und beträgt für die Untersuchungen 2 bar.

Wie zur Untersuchung der Wasserstoffbefeuchtung, werden auch bei der Untersuchung zur Luftbefeuchtung drei relative Feuchten der einströmenden Luft untersucht, $\phi'_{Luft-IN} = (30 \%; 15 \%; 5 \%)$. Diese Auswahl sollte einen reduzierten externen Befeuchtungsaufwand abbilden und zeigen, in wie weit die Zellinterne Luftbefeuchtung eine externe Befeuchtung reduzieren kann. Der Wert $\phi'_{Luft-IN} = 5 \%$ ist hierbei die relative Feuchte, welche ohne externe Befeuchtung in den Brennstoffzellenstapel einströmen würde. Angenommen sind hierbei eine relative Feuchte der Umgebung von ca. 60 % bei einer Umgebungstemperatur von ca. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck. Wird Umgebungsluft mit diesen Bedingungen auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, resultiert daraus eine relative Feuchte von ca. 5 %. Steigt zusätzlich der Druck auf 2 bar, so ergibt sich eine relative Feuchte von ca. 9 %.

Das beschriebene Vorgehen generiert für die jeweils untersuchten Befeuchtungsflächen drei Messreihen zur Wasserübertragung der Zellinternen Luftbefeuchtung. Von diesen Messreihen aus soll $\phi'_{Luft-IN}$ anschließend extrapoliert werden können.

Aus den in Kapitel 8.2.1 bereits genannten Gründen wird der übertragene Wassermassenstrom über der Stromdichte aufgetragen.

Die maximal mögliche Wasserübertragung wird ebenfalls theoretisch ermittelt. Die relative Feuchte der zugeführten Luft $\phi'_{Luft-IN}$ kann unter isothermen Bedingungen im Bereich der Befeuchtungsfläche maximal die relative Feuchte des Wasserstoffes

$\phi'_{H_2_OUT}$ annehmen. Die maximal mögliche Wasserübertragung für die gewählten relativen Feuchten zeigt Abbildung 71.

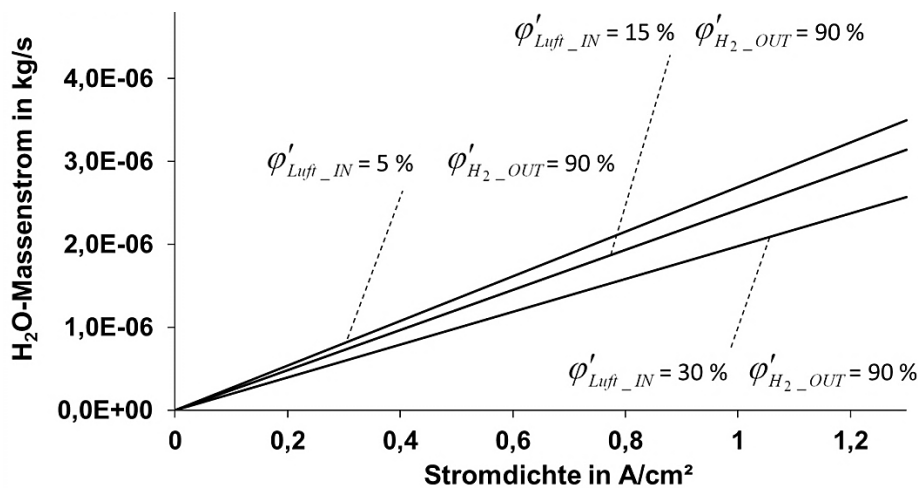


Abbildung 71: Luftbefeuchtung, maximal mögliche Wasserübertragung für die gewählten Feuchtekombinationen bei 70 °C

Im Unterschied zur Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung ist bei der Zellinternen Luftbefeuchtung der übertragene Wassermassenstrom durch den wasserführenden Massenstrom der Wasserstoffseite limitiert. Der Massenstrom der trockenen Zuluft ist gegenüber dem Massenstrom des aus der aktiven Fläche ausströmenden Wasserstoffes um ein Vielfaches höher. Das hat zur Folge, dass die Zuluft weit mehr Wasser aufnehmen kann, als der feuchte Wasserstoff generell mit sich führt.

Die nachfolgenden Abbildungen 71, 72 und 73 zeigen die experimentell ermittelten Wassermassenströme über der Stromdichte für Befeuchtungsflächen von 16...48 cm², eine Temperatur von 70 °C und relative Feuchten $\phi'_{Luft_IN} = (30\%; 15\%; 5\%)$ und $\phi'_{H_2_OUT} = 90\%$.

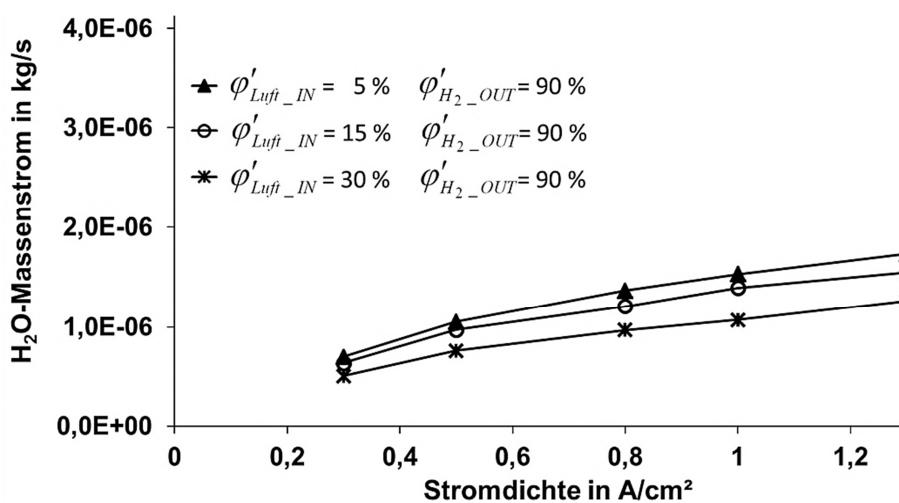


Abbildung 72: Luftbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 16 cm²

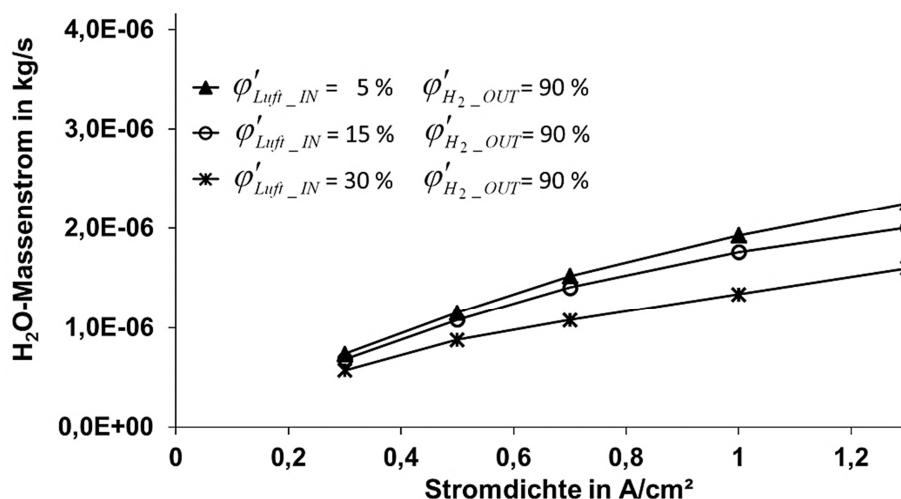


Abbildung 73: Luftbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 32 cm²

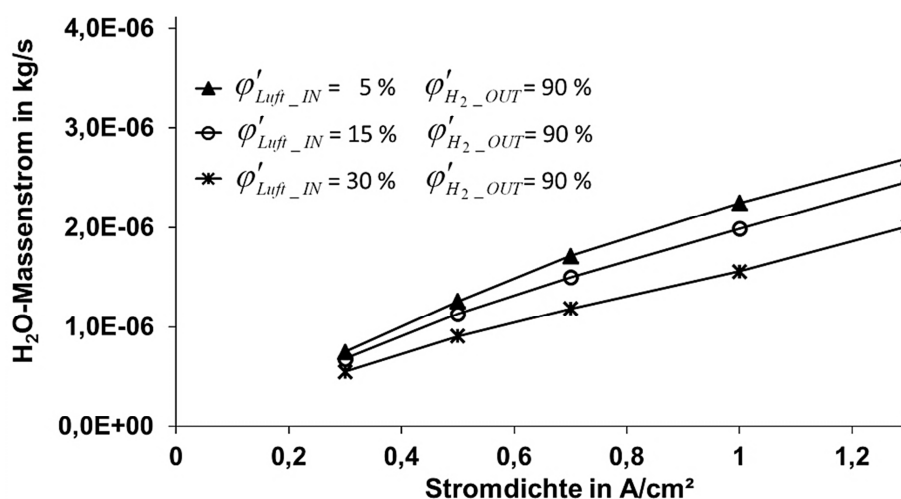


Abbildung 74: Luftbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 48 cm²

Die Messungen zeigen einen stetigen Verlauf des übertragenen Wassermassenstroms, welcher mit Zunahme der Stromdichte an Steigung abnimmt. Erwartungsgemäß findet die größte Wasserübertragung bei der größten vermessenen Befeuchtungsfläche 48 cm² und dem größten Feuchtegradienten statt.

Wird eine feste Stromdichte betrachtet, so können die übertragenen Wassermassenströme in Abhängigkeit von ϕ'_{Luft_IN} dargestellt werden. Die Abhängigkeit zeigen Abbildung 75 für die Stromdichte 0,3 A/cm² und Abbildung 76 für die Stromdichte 1 A/cm².

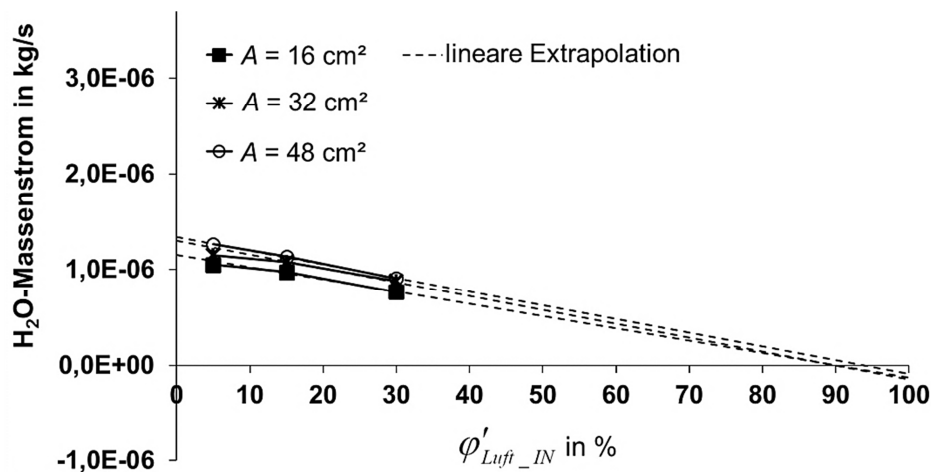


Abbildung 75: Luftbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit ϕ'_{Luft_IN} für die Stromdichte 0,3 A/cm²

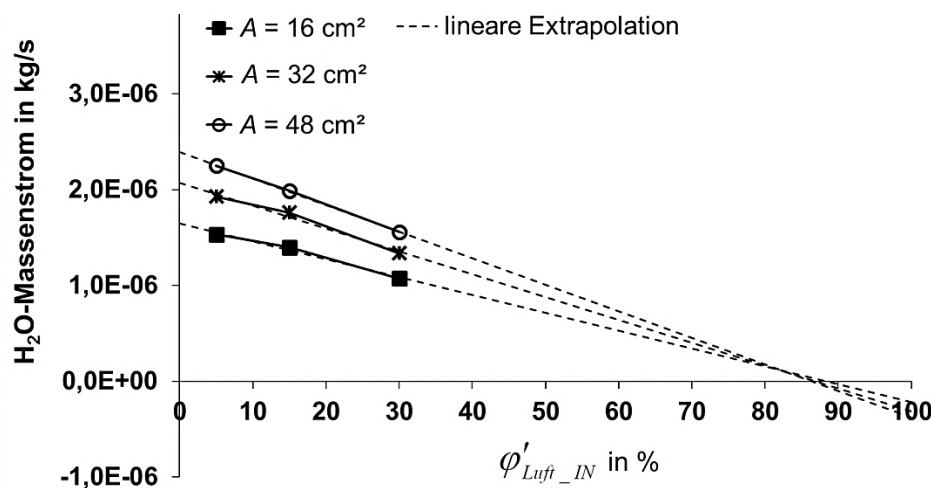


Abbildung 76: Luftbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit ϕ'_{Luft_IN} für die Stromdichte 1 A/cm²

Ähnlich den Ergebnissen zur Wasserstoffbefeuchtung besteht bei der Luftbefeuchtung eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen dem übertragenen Wassermassenstrom und dem Feuchtegradienten $\Delta \phi = \phi'_{Luft_IN} - \phi'_{H_2_OUT}$. Werden die Messwerte auf den möglichen Bereich von ϕ'_{Luft_IN} : 0...100 % extrapoliert, so fällt auf, dass die übertragenen Wassermassenströme um den Bereich $\phi'_{Luft_IN} = 90\%$ zu 0 werden. Die Nullstelle ist auf $\phi'_{H_2_OUT}$ zurückzuführen, welche ebenfalls 90 % beträgt und darauf, dass bei dieser Feuchte keine treibende Kraft für einen Wassertransport vorliegt; die Wasserdampf-Partialdrücke beider in die Befeuchtungsfläche einströmenden Gase sind identisch.

8.2.3 Abhängigkeit der Luftbefeuchtung vom Wasserstoffverhältnis

Bei der Zellinternen Luftbefeuchtung ist der feuchte Wasserstoffmassenstrom am Austritt der aktiven Fläche der wasserführende Massenstrom, welcher die trockenere Luft befeuchtet. Die bisherigen Untersuchungen zur Zellinternen Luftbefeuchtung sind mit einem Wasserstoffverhältnis $\lambda_{H_2} = 1,5$ und einem Luftverhältnis $\lambda_{Luft} = 1,8$ durchgeführt worden. Fortführend soll die Abhängigkeit der Wasserübertragung von dem zugeführten trockenen Wasserstoffmassenstrom diskutiert werden. Hierfür wurde eine 32 cm² große Befeuchtungsfläche mit $\varphi'_{Luft_IN} = 15\%$ und $\varphi'_{H_2_OUT} = 90\%$ untersucht. Die Abhängigkeit der Wasserübertragung vom Wasserstoffverhältnis wurde für drei Wasserstoffverhältnisse $\lambda_{H_2} = (1,5; 1,7; 2,0)$ untersucht. λ_{Luft} wurde weiterhin auf 1,8 gehalten. Die der Befeuchtungsfläche zugeführten trockenen Gasmassenströme resultieren aus den Gleichungen 8.20 für die Luftseite und 8.21 für die Wasserstoffseite. Die ermittelte Wasserübertragung in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses zeigt Abbildung 77.

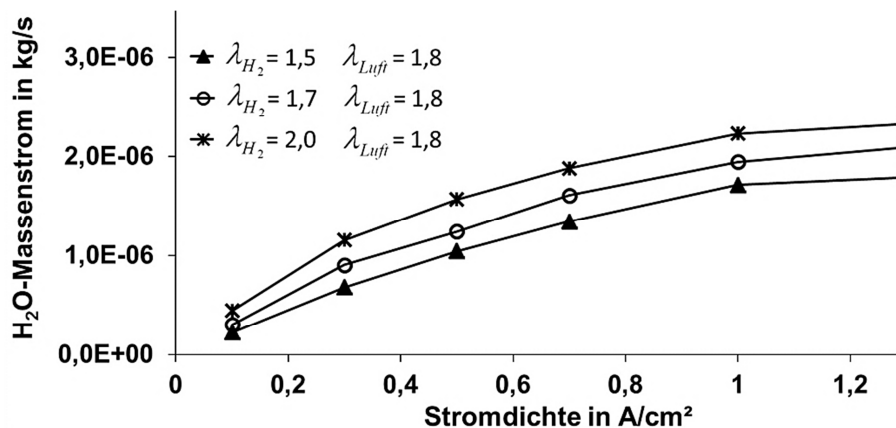


Abbildung 77: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit der Wasserübertragung von dem Wasserstoffverhältnis. $\varphi'_{Luft_IN} = 15\%$, $\varphi'_{Wasserstoff_OUT} = 90\%$, $A = 32\text{ cm}^2$

Der Vergleich der gemessenen Kurven zeigt eine Erhöhung der Wasserübertragung mit zunehmendem Wasserstoffverhältnis λ_{H_2} . Im Bereich 1,0...1,3 A/cm² ist eine geringe Änderung der Wasserübertragung sichtbar. Die Messungen zeigen bestehende Grenzwerte des übertragenen Wassermassenstroms für verschiedene Wasserstoffverhältnisse. Da die Stromdichte in den gezeigten Abbildungen das Äquivalent der zugeführten Gase beschreibt, sind die Wasserübertragung und ihr Grenzwert von dem Verhältnis der zugeführten Massenströme abhängig. Die Kurven scheinen vertikal parallel verschoben zu sein, was auf eine lineare Abhängigkeit der Wasserübertragung von λ_{H_2} hin deutet. In Abbildung 78 ist die Wasserübertragung für die Stromdichten 0,3, 0,5, 1,0 und 1,3 A/cm² in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Messwerte für 1 A/cm² und 1,3 A/cm² nahe beieinander liegen. Die extrapolierten Darstellungen der Wasserübertragung für die gewählten Stromdichten scheinen auch in dieser Darstellung vertikal parallel verschoben, was eine lineare Abhängigkeit der Wasserübertragung von λ_{H_2} vermuten lässt.

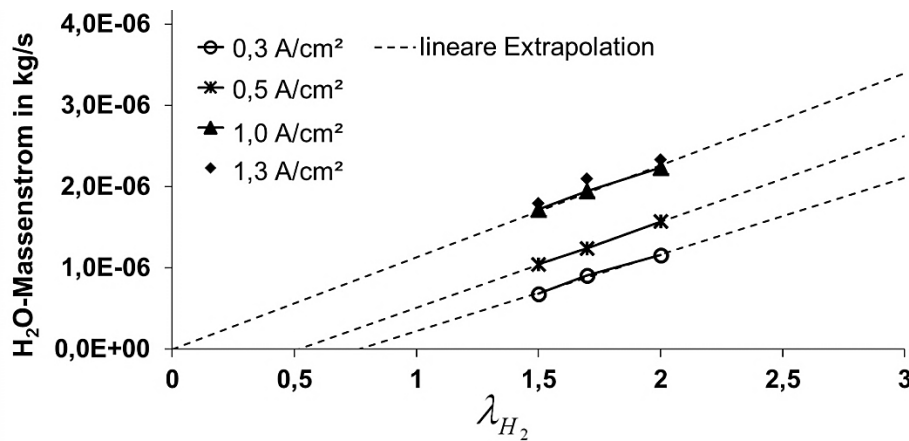


Abbildung 78: Luftbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses. $\varphi'_{Luft_IN} = 15\%$, $\varphi'_{H_2_OUT} = 90\%$, $A = 32\text{ cm}^2$

Eine Erhöhung von λ_{H_2} unter Beibehalt einer konstanten relativen Feuchte hat zur Folge, dass der wasserstoffseitig zugeführte Wassermassenstrom ebenfalls ansteigt. Dem entsprechend steht wasserstoffseitig mehr Wasser zur Verfügung, welches auf die Luftseite übertragen werden kann. Dies hat Auswirkungen auf den luftseitigen und wasserstoffseitigen Wasserdampfpartialdruckverlauf entlang der Befeuchtungsfläche, vgl. Abbildung 79.

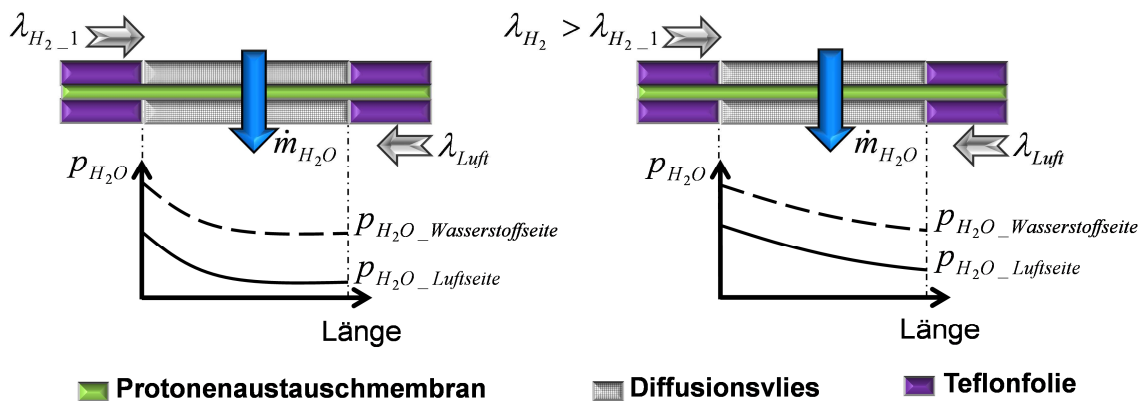


Abbildung 79: Schematischer Verlauf, Wasserdampfpartialdrücke entlang der Befeuchtungsfläche in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses

Aufgrund eines höheren Wassermassenstroms bei einem erhöhten Wasserstoffverhältnis wird entlang der wasserstoffseitigen Befeuchtungsfläche ein höherer Wasserdampfpartialdruck aufrechterhalten, welcher dazu führt, dass mehr Wasser übertragen werden kann.

8.2.4 Druckabhängigkeit

Die Untersuchungen zur Wasserübertragungsfähigkeit wurden für die Wasserstoffbefeuchtung und die Luftbefeuchtung jeweils unter annähernd isothermen Bedingungen der Befeuchtungsfläche durchgeführt. Der übertragene Wassermassenstrom \dot{m}_{H_2O} in Abhängigkeit der relativen Feuchten, ist somit auf die Wasserdampf-Partialdruckdifferenz Δp_{H_2O} über der Befeuchtungsfläche zurückzuführen. Wasser-

stoffseitig sollte der Gesamtdruck des Gasgemisches aus Wasserstoff und Wasserdampf somit keinen Einfluss auf die Wasserübertragung haben. Gleiches gilt für den Gesamtdruck des Gasgemisches aus Luft und Wasserdampf auf der Luftseite. Um dies zu zeigen, wurde eine 32 cm² große Befeuchtungsfläche am Beispiel der Luftbefeuchtung mit $\phi'_{Luft_IN} = 15\%$ und $\phi'_{H_2_OUT} = 90\%$ untersucht. Der wasserstoffseitige und der luftseitige Gesamtdruck wurden hierbei variiert. Abbildung 80 zeigt die Abhängigkeit der Wasserübertragung vom Gesamtdruck der zugeführten Gase.

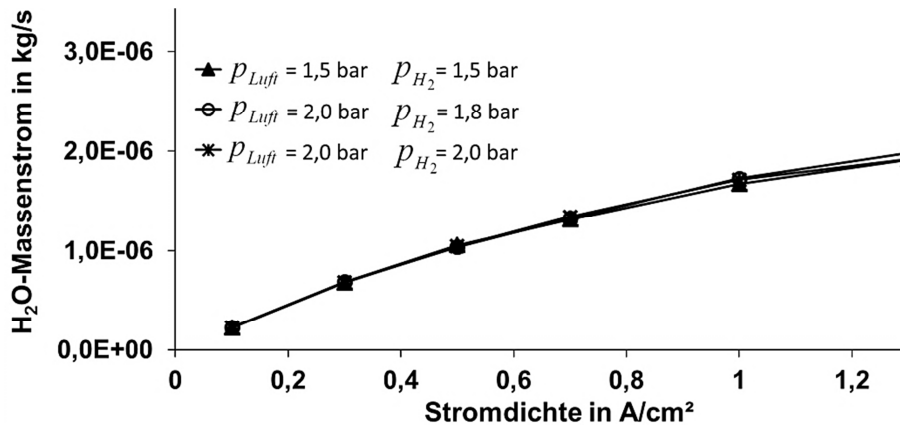


Abbildung 80: Druckabhängigkeit am Beispiel Luftbefeuchtung, Wasserübertragung bei verschiedenen Gesamtdrücken der Wasserstoff- und der Luftseite.

$$\phi'_{Luft_IN} = 15\%, \quad \phi'_{H_2_OUT} = 90\%, \quad A = 32 \text{ cm}^2$$

Im gesamten Bereich der Stromdichte liegen die Verläufe der Wasserübertragung nahe beieinander. Der Gesamtdruck zeigt somit keinen nennenswerten Einfluss auf die Wasserübertragung.

Die Wasserdampf-Partialdruckdifferenz ist die treibende Kraft für den Wassermassenstrom durch die Befeuchtungsfläche. Somit ist der übertragene Wassermassenstrom von der Befeuchtungsfläche, den zur Stromdichte äquivalenten Gasmassenströmen und dem Wasserdampf-Partialdruckgradienten abhängig.

$$\dot{m}_{H_2O} = f(\Delta p_{H_2O}; \dot{m}_{Luft}(i); \dot{m}_{H_2}(i); A) \quad 8.22$$

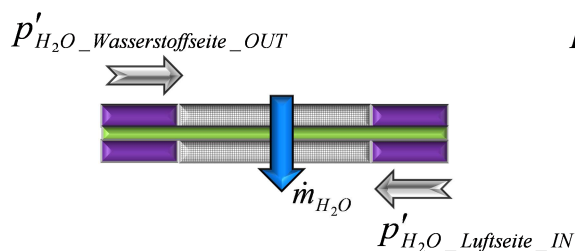
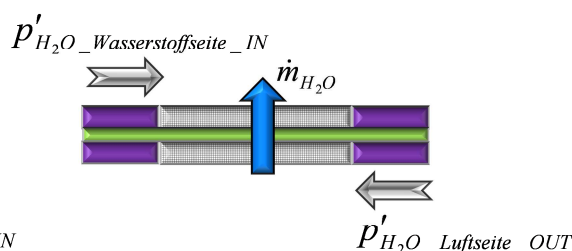
Die Wasserdampf-Partialdruckgradienten sind

$$\Delta p = p'_{H_2O_Luftseite_OUT} - p'_{H_2O_Wasserstoffseite_IN} \quad 8.23$$

für die Wasserstoffbefeuchtung und

$$\Delta p = p'_{H_2O_Wasserstoffseite_OUT} - p'_{H_2O_Luftseite_IN} \quad 8.24$$

für die Luftbefeuchtung, vgl. Abbildung 81.

Luftbefeuchtung:**Wasserstoffbefeuchtung:**

■ Diffusionsvlies ■ Protonenaustauschmembran ■ Teflonfolie

Abbildung 81: Wasserdampf-Partialdrücke für Luft- und Wasserstoffbefeuchtung.

8.2.5 Reproduzierbarkeit

Die Untersuchungen zur Wasserübertragung wurden mit den gleichen, jedoch nicht mit denselben Befeuchtungsflächen durchgeführt. Unterschiedliche MEA kamen zum Einsatz, welche identische Maße hatten und aus der gleichen Fertigung stammten. Die Fertigung der MEA erfolgte in Handarbeit des Lieferanten, was unterschiedliche Betriebseigenschaften fördern kann. Auch die verwendeten Diffusionsvliese können unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Daher wurden Untersuchungen durchgeführt, welche die Reproduzierbarkeit der Messungen bestätigen sollten.

Am Beispiel einer 32 cm² Befeuchtungsfläche wurden drei unterschiedliche MEA mit sechs verschiedenen Diffusionsvliesen untersucht. Die Wasserübertragung wurde bei 70 °C, $\phi'_{Luft_IN} = 15\%$ und $\phi'_{H_2_OUT} = 90\%$ ermittelt. Abbildung 82 zeigt die ermittelte Wasserübertragung der drei unterschiedlichen Messaufbauten.

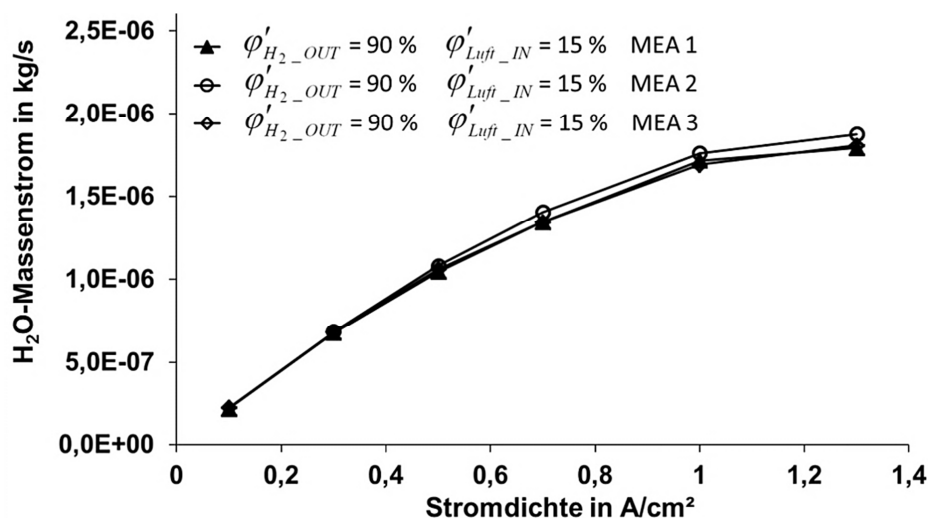


Abbildung 82: Reproduzierbarkeit, Wasserübertragung für drei verschiedene Messaufbauten der Luftbefeuchtung.

Sichtbar ist, dass sich die unterschiedlichen MEA und Diffusionsvliese - wenn auch nur geringfügig - auf die Wasserübertragung auswirken. Die Differenz zwischen den Messwerten steigt mit zunehmender Stromdichte. Bei 1,3 A/cm² beträgt die Differenz

von MEA 1 zu MEA 2 $0,07^{-6}$ kg/s. Die Abweichung entspricht einer Abweichung von 3,4 % der gemessenen Wasserübertragung.

8.3 Modellbildung

Im Kapitel 8.2 ist die Wasserübertragungsfähigkeit der Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung und der Zellinternen Luftbefeuchtung für jeweils neun Fälle untersucht worden. Die Wasserübertragung ist dabei abhängig von den Wasserdampf-Partialdrücken der in die Befeuchtungsfläche einströmenden Gase, der Übertragungsfläche und den zugeführten Massenströmen der trockenen Gase (Schleppmittel). Um die vollständige Bandbreite der Wasserübertragung und deren Abhängigkeiten abbilden zu können, wird ein Wasserübertragungsmodell gemäß des Stofftransportmodells aus Kapitel 7.3 erstellt.

Aus dem Stofftransportmodell werden die Stoffübergangskoeffizienten der Zellinternen Luftbefeuchtung und der Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung ermittelt. Mit Kenntnis der jeweiligen Stofftransportkoeffizienten kann eine Sensitivitätsanalyse der Zellinternen Befeuchtung durchgeführt werden.

8.3.1 Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten

Abbildung 83 zeigt den qualitativen Verlauf der Wasserdampf-Partialdrücke p_{H_2O-1} und p_{H_2O-2} über der wirksamen Wasserübertragungsfläche am Beispiel des Versuchsaufbaus zur Zellinternen Befeuchtung, vgl. Kapitel 8.2.

Der übertragene Wassermassenstrom kann mit den Gleichungen

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}'_{H_2O-1} - \dot{m}''_{H_2O-1} \quad \text{und} \quad 8.25$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}''_{H_2O-2} - \dot{m}'_{H_2O-2} \quad 8.26$$

berechnet werden. Der übertragene Wassermassenstrom ist positiv definiert, wenn der Massenstrom \dot{m}'_1 Wasser abgibt und der Massenstrom \dot{m}'_2 Wasser aufnimmt.

Die Modellbildung wird analog des Vorgehens aus Kapitel 7.3 durchgeführt. Aufgrund der Übersichtlichkeit wird der in Kapitel 7.1 definierte effektive Stoffübergangskoeffizient β_{eff} nachfolgend mit β bezeichnet. Die Eingangsgrößen zur Ermittlung der effektiven Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{Luftbefeuchtung}$ und $\beta_{Wasserstoffbefeuchtung}$ stammen aus den Untersuchungen zur Übertragungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung, vgl. Kapitel 8.2.

Die Ergebnisse werden weiterhin als Funktion der Stromdichte gezeigt²⁰.

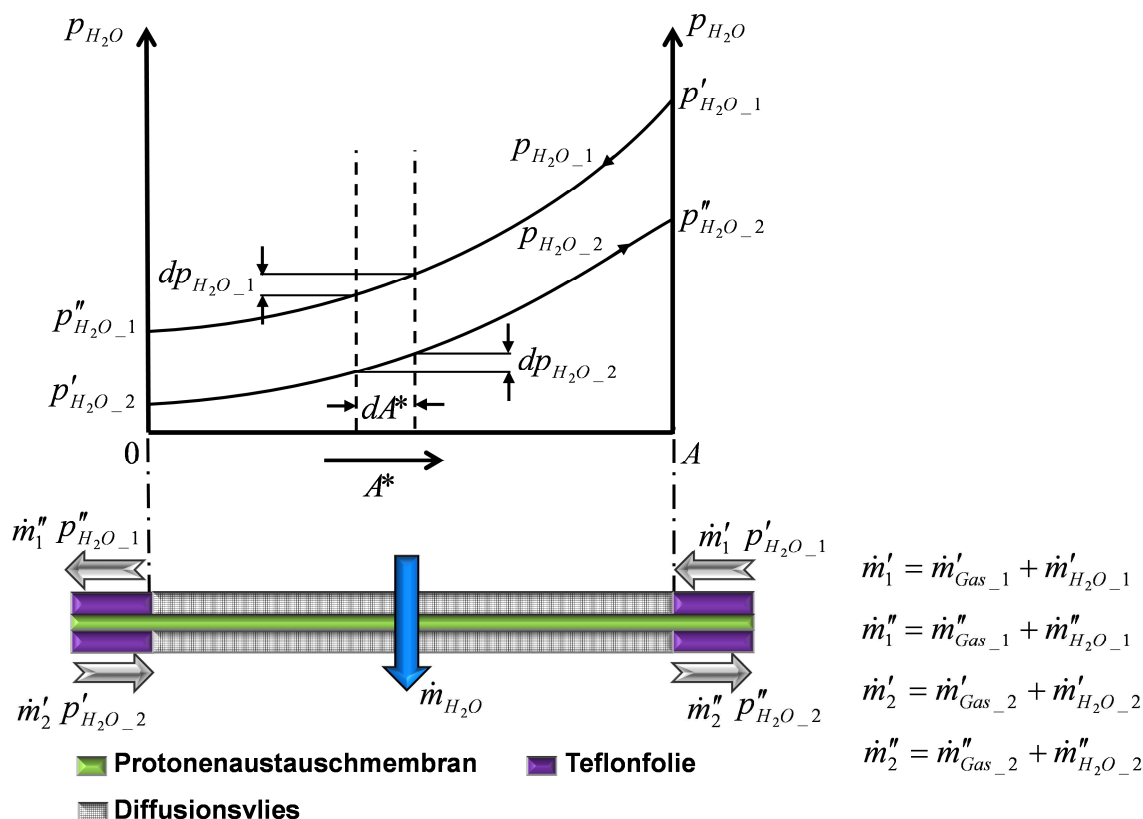


Abbildung 83: Qualitativer Wasserdampf-Partialdruckverlauf über der Übertragungsfläche.

Für die Zellinterne Luftbefeuchtung liefert das Stofftransportmodell den gemittelten

Wert $\beta_{\text{Luftbefeuchtung}} = 0,0062 \frac{m}{s}$, vgl. Abbildung 84.

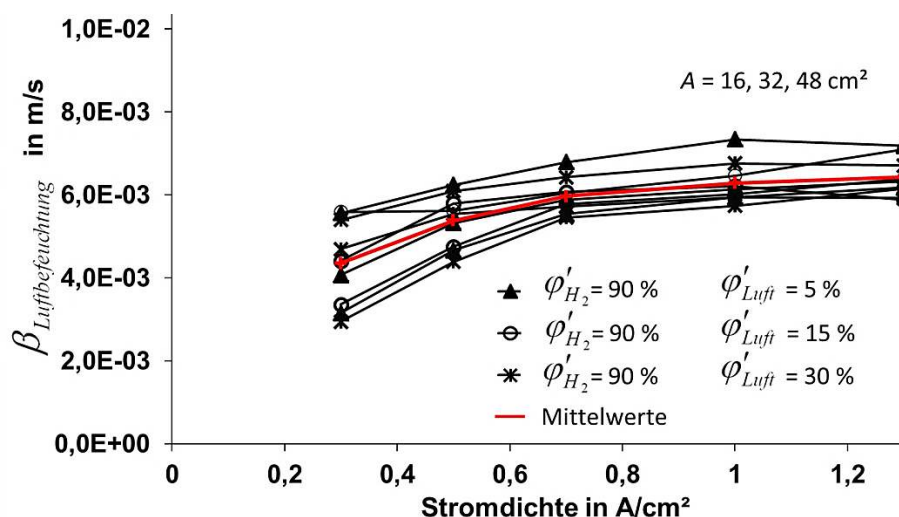


Abbildung 84: Ermittelter Stoffübergangskoeffizient der Zellinternen Luftbefeuchtung.

²⁰ Die Wasserübertragung wird experimentell als Funktion der zugeführten trockenen Gasmassenströme von Luft und Wasserstoff aufgenommen. Beide Gasströme sind proportional zur elektrischen Stromstärke und der elektrischen Stromdichte. Dies erlaubt die Darstellung der Ergebnisse als Stromdichteäquivalent der zugeführten trockenen Betriebs-gase.

Der sich ergebende Anstieg des ermittelten Stoffübergangskoeffizienten über der Stromdichte hat folgenden Ursprung: Bei steigender Stromdichte, demnach auch ansteigenden Massenströmen der Schleppmittel, wird die Wasserübertragung vorerst durch die maximal mögliche Wasserübertragung begrenzt. Im Bereich geringer bis mittlerer Stromdichten wird annähernd so viel Wasser übertragen, wie auch möglich ist. Vergleich hierzu Abbildung 71 mit den Abbildungen 71, 72 und 73.

Der Stoffübergangskoeffizient beschreibt im Bereich geringer Stromdichten nicht den begrenzenden Faktor. Ab Stromdichten $> 0,4 \text{ A/cm}^2$ ergibt sich ein annähernd konstanter Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten. Aufgrund des Modells zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten, wird im Bereich geringer Stromdichten ein Stoffübergangskoeffizient ermittelt, welcher zwar einen begrenzenden Faktor darstellt, jedoch nicht der begrenzende Faktor der Befeuchtungsapparatur an sich ist, sondern die Begrenzung der maximal möglichen Wasserübertragung.

Für die Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung liefert das Stofftransportmodell den gemittelten Wert $\beta_{\text{Wasserstoffbefeuchtung}} = 0,011 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, vgl. Abbildung 84.

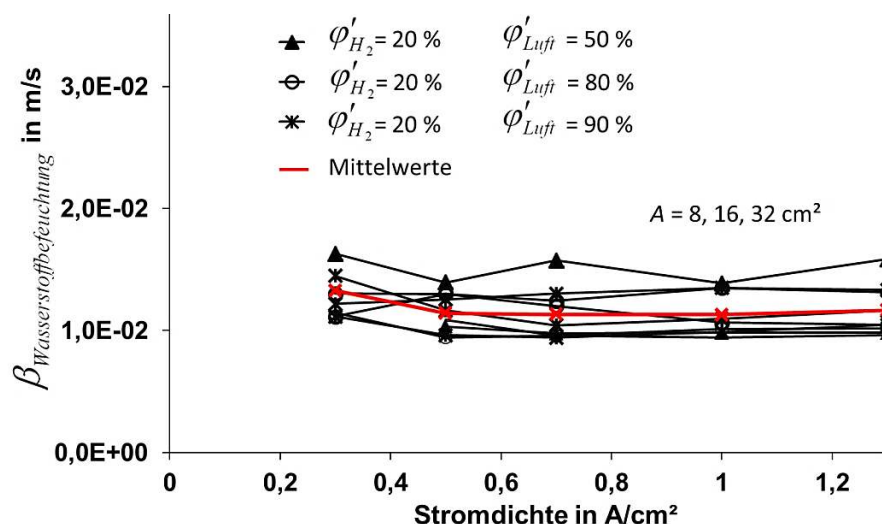


Abbildung 85: Ermittelter Stoffübergangskoeffizient der Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung.

Eine anfängliche Krümmung des ermittelten Stoffübergangskoeffizienten über der Stromdichte wie bei der Luftbefeuchtung ist nicht zu erkennen. Dies ist darin begründet, dass die Untersuchungen erst bei einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/cm}^2$ begonnen haben. Ein Vergleich der Abbildung 64 mit den Abbildungen 64, 65 und 66 zeigt, dass die maximal mögliche Wasserübertragung nur für Stromdichten $< 0,3 \text{ A/cm}^2$ möglich ist. Da die Messungen der Wasserstoffbefeuchtung erst ab $0,3 \text{ A/cm}^2$ begonnen haben, kann in Abbildung 85 keine Krümmung der gemessenen Stoffübergangskoeffizienten über der Stromdichte sichtbar werden.

Der ermittelte Stoffübergangskoeffizient ist bei der Wasserstoffbefeuchtung mit ca. $0,011 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ etwa doppelt so groß, wie der der Luftbefeuchtung mit $0,0062 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Die unterschiedlichen Stoffübergangskoeffizienten können einerseits aus den für beide

Untersuchungen verschiedenen binären²¹ Gas-Diffusionskoeffizienten resultieren. Beispielsweise hat Wasserdampf in Wasserstoff einen höheren binären Diffusionskoeffizienten als in Luft. [Schlünder, 1984] An der Grenzfläche Membran/Diffusionsvlies wird das aus der Membran strömende Wasser daher schlechter von einem Luftmassenstrom als von einem Wasserstoffmassenstrom aufgenommen. Der Stoffübergangskoeffizient der Luftbefeuchtung kann dementsprechend geringer ausfallen.

Einen weiteren Einfluss auf den Stoffübergangskoeffizienten können die Ausführungen der luftseitigen und wasserstoffseitigen Flussfelder haben. Abbildung 86 zeigt diesbezüglich die Ergebnisse einer CFD Simulation²² zur Luftbefeuchtung (links) und zur Wasserstoffbefeuchtung (rechts).

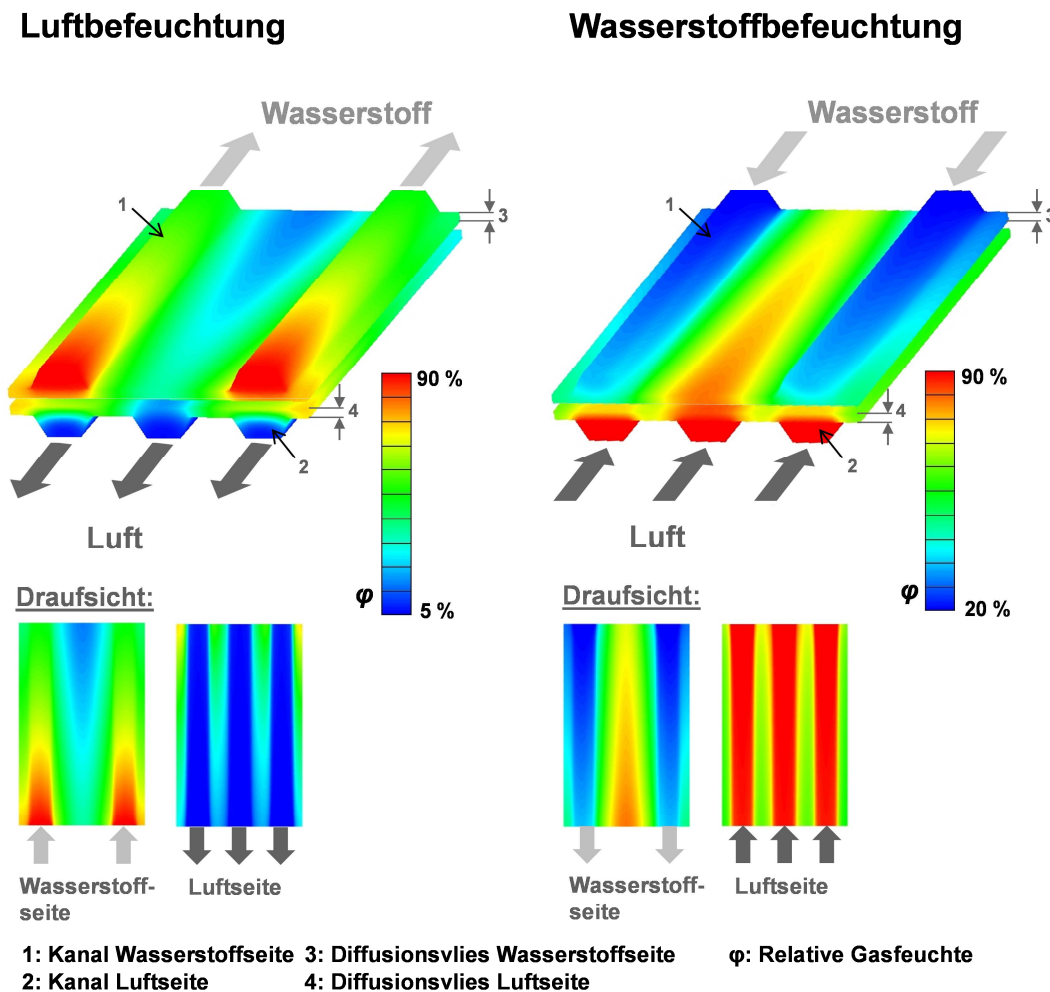


Abbildung 86: Simulation: Ausschnitt der Befeuchtungsflächen, Fläche 16 cm², Stromdichte 1 A/cm², Luftbefeuchtung: $\phi'_{Luft_IN} = 5\%$, $\phi'_{Wasserstoff_OUT} = 90\%$, Wasserstoffbefeuchtung: $\phi'_{Luft_OUT} = 90\%$, $\phi'_{H_2_IN} = 20\%$.

Das luftseitige Flussfeld der Laboreinzelzelle aus Abbildung 21, mit dem Aufbau aus Abbildung 62, hat etwa doppelt so viele Gaskanäle, wie das wasserstoffseitige

²¹ Bzw. polynärer Diffusionskoeffizient für Luft mit den Anteilen: Stickstoff, Sauerstoff, etc.

²² Die CFD Simulation wurde mit dem Tool AVL-Fire durchgeführt. Dieses Tool ist im Anhang A beschrieben.

Flussfeld. Die Stoffübertragungsapparatur ist somit unsymmetrisch, was dazu führen kann, dass der Stofftransport je nach Strömungsrichtung unterschiedlich ablaufen kann. [Melin, 2007]

Die doppelte Anzahl der luftseitigen Kanäle bedeutet, dass bei identischer Geometrie der Kanäle nur jeder zweite luftseitige Kanal von der Wasserstoffseite aus befeuchtet wird. Wasserstoffseitig wird hingegen jeder Kanal durch einen gegenüberliegenden Kanal auf der Luftseite befeuchtet. Der Kanal, der nicht direkt gegenüber einem Wasserstoffkanal verläuft, gibt bei einer Wasserstoffbefeuchtung im Vergleich zu den übrigen Luftkanälen deutlich weniger Wasser an den Wasserstoff ab.

Abbildung 86 zeigt einen Ausschnitt der Befeuchtungsfläche, welcher luftseitig drei Kanäle und wasserstoffseitig zwei Kanäle beinhaltet. Die Randbedingungen für den simulierten Fall sind: Stromdichte 1 A/cm^2 , Luftbefeuchtung: $\phi'_{Luft} = 5 \%$, $\phi'_{H_2} = 90 \%$, Wasserstoffbefeuchtung: $\phi'_{Luft} = 90 \%$, $\phi'_{H_2} = 20 \%$. Bei der Simulation wurde ein Diffusionsvlies ähnlich dem im Versuch verwendeten Material mit einer Dicke von $200 \mu\text{m}$ sowie den geometrischen Abmessungen der beiden Flussfelder innerhalb der Laboreinzelzelle berücksichtigt.

Es ist zu erkennen, dass bei der Luftbefeuchtung der mittlere Kanal weniger befeuchtet wird als die beiden benachbarten Kanäle. Der Wassermassenstrom im Luftkanal ist bei der Wasserstoffbefeuchtung wesentlich höher als der Wassermassenstrom im Wasserstoffkanal bei der Luftbefeuchtung. Bei der Luftbefeuchtung kann das Wasser im Wasserstoffkanal allein von dem Luftmassenstrom der zwei gegenüber liegenden Luftkanäle aufgenommen werden. Zwei Wasserstoffkanäle wirken direkt auf zwei Luftkanäle. Eine Querströmung des Wassers von den zwei Wasserstoffkanälen zum mittleren Luftkanal ist somit unwahrscheinlich.

Bei der Wasserstoffbefeuchtung strömt ein hoher Wassermassenstrom durch die Luftkanäle. Das Wasser des mittleren Luftkanals kann quer, hin zu den beiden Wasserstoffkanälen, strömen. Es können drei Luftkanäle auf zwei Wasserstoffkanäle wirken. Dies könnte ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Stoffübergangskoeffizienten sein.

8.3.2 Validierung

Nachfolgend wird die Validierung des Modells und der ermittelten Stoffübergangskoeffizienten gezeigt.

Die Validierung wird mit geänderten Rahmenbedingungen gegenüber den Untersuchungen zur Wasserübertragung der Luftbefeuchtung aus Kapitel 8.2.2 und der Wasserstoffbefeuchtung aus Kapitel 8.2.1 durchgeführt. Dies Vorgehen soll sicherstellen, dass das Modell auch für veränderte Rahmenbedingung gültig ist. Die wirksamen Wasserübertragungsflächen, die relativen Gaseintrittsfeuchten und die Gasverhältnisse werden geändert.

Die Validierung des Modells für die Luftbefeuchtung zeigt Abbildung 87.

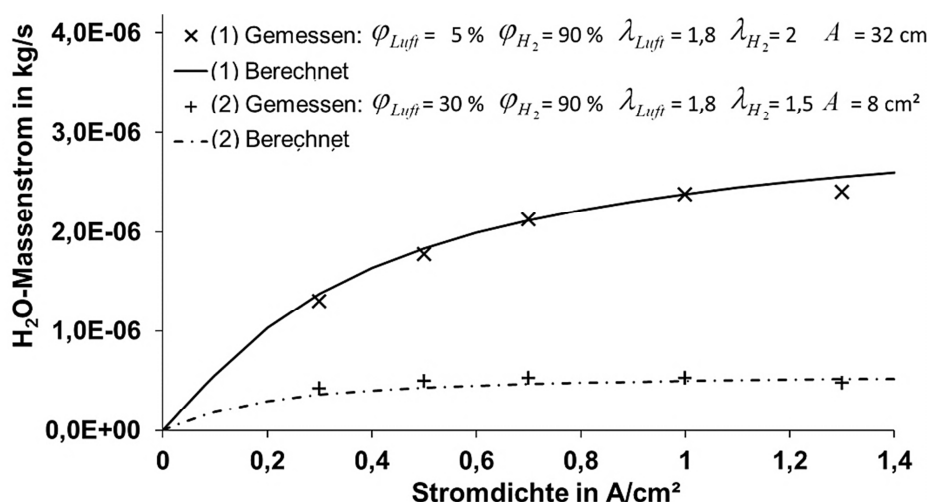


Abbildung 87: Validierung, Luftbefeuchtung

Die berechneten Wassermassenströme für die Luftbefeuchtung stimmen weitestgehend mit den gemessenen Werten überein. Die Validierung des Modells für die Wasserstoffbefeuchtung zeigt Abbildung 88.

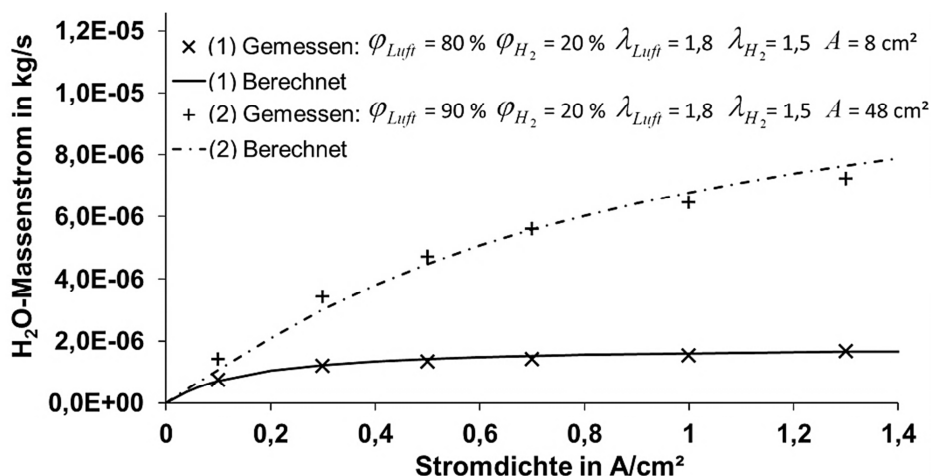


Abbildung 88: Validierung, Wasserstoffbefeuchtung

Die berechneten Wassermassenströme für die Wasserstoffbefeuchtung stimmen ebenfalls weitestgehend mit den gemessenen Werten überein.

Für die zwei betrachteten Fälle der Validierung ergeben sich prozentuale Abweichungen von der Berechnung und Messung von $-23,9\ldots+8,1\%$, vgl. Abbildung 89.

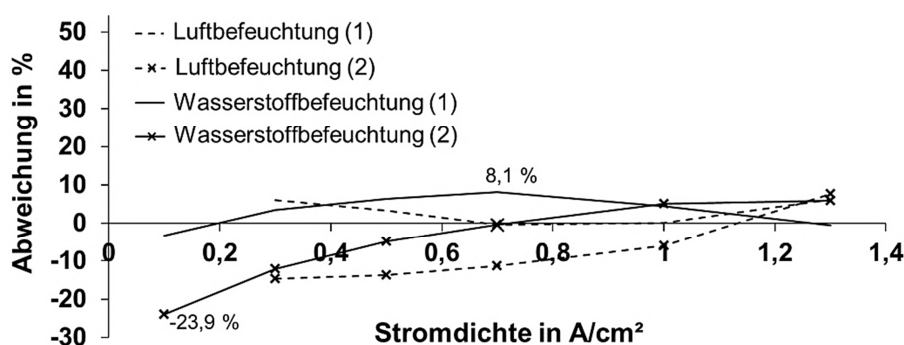


Abbildung 89: Validierung, Abweichung der Berechnung zur Messung für die Luftbefeuchtung aus Abbildung 87 und die Wasserstoffbefeuchtung aus Abbildung 88.

Gegenüber den ermittelten Abweichungen stellt der Wert -23,9 % einen Ausnahmefall dar. Unter Beachtung der möglichen Abweichungen von den Messwerten zu den Berechnungen wird das Modell als zulässig betrachtet.

8.4 Sensitivitätsanalyse

Mit Verwendung des Modells zum Stofftransport und den ermittelten Stoffübergangskoeffizienten ist es nun möglich die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche, in Abhängigkeit der Gaseintrittsparameter und der wirksamen Übertragungsfläche, zu berechnen.

Nachfolgend wird eine Sensitivitätsanalyse der Zellinternen Befeuchtung durchgeführt. Die Einflüsse und Auswirkungen der Parameter

- Gasverhältnis Wasserstoff λ_{H_2}
- Gasverhältnis Luft λ_{Luft}
- Produkt aus Befeuchtungsfläche & Stoffübergangskoeffizient $\beta \cdot A$
- Relative Gaseintrittsfeuchten ϕ'_{H_2} und ϕ'_{Luft}
- Relative Gasaustrittsfeuchten ϕ''_{H_2} und ϕ''_{Luft}

auf die Wasserübertragung der Zellinternen Befeuchtung werden berechnet und diskutiert.

Für die Sensitivitätsanalyse werden folgende Referenzfälle gewählt:

Wasserstoffbefeuchtung:

$$\lambda_{H_2} = 1,5, \phi'_{H_2} = 20 \%, A_{H_2} = 16 \text{ cm}^2, T_{H_2} = 80 \text{ }^\circ\text{C}, p_{H_2} = p_{Luft} = 2 \text{ bar},$$

$$\lambda_{Luft} = 1,8, \phi''_{Luft} = 90 \%$$

Luftbefeuchtung:

$$\lambda_{H_2} = 1,5, \phi''_{H_2} = 90 \%, A_{Luft} = 32 \text{ cm}^2, T_{Luft} = 70 \text{ }^\circ\text{C}, p_{H_2} = p_{Luft} = 2 \text{ bar}$$

$$\lambda_{Luft} = 1,8, \phi'_{Luft} = 30 \%$$

Der durch die zellinterne Befeuchtungsfläche übertragene Wassermassenstrom \dot{m}_{H_2O} , addiert zu dem bereits im zugeführten feuchten Gas enthaltenen Wassermassenstrom $\dot{m}_{H_2O_Gas}$ ergibt den Gesamtwassermassenstrom $\dot{m}_{H_2O_Ges}$, der in die aktive Fläche der Brennstoffzelle einströmt. Für die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle ist interessant, welche relative Gasfeuchte die Gasmassenströme am Eintritt in die aktive Fläche der Brennstoffzelle aufweisen. Daher wird der Gesamtwassermassenstrom $\dot{m}_{H_2O_Ges}$ am Eintritt der aktiven Fläche mit der Gleichung

$$\phi_{\text{Gas_aktive_Fläche_IN}} = \frac{100 \cdot p_{\text{BZ_IN}} \cdot e^{\frac{B}{C+T_{\text{Gas_IN}}}-A} \cdot M_{\text{Gas}} \cdot \dot{m}_{\text{H}_2\text{O_Ges}}}{\dot{m}_{\text{Gas_trocken}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{Gas}}} \quad 8.27$$

zur relativen Gasfeuchte umgerechnet.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse als relative Feuchte der Luft über der Stromdichte dargestellt. Das Vorgehen wird gewählt, um die Polarisationskurven eines bestehenden Feuchtekennfeldes²³ einer Brennstoffzelle direkt mit der berechneten relativen Feuchte in Zusammenhang zu bringen. Die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle ist anhand der feuchteabhängigen Polarisationskurven eines Feuchtekennfeldes direkt ablesbar.

8.4.1 Wasserstoffbefeuchtung

Ein steigendes Wasserstoffverhältnis λ_{H_2} bewirkt einen Anstieg des Wasserstoffmassenstroms, der über die Befeuchtungsfläche strömt. Die Übertragungsfähigkeit der Befeuchtungsfläche bleibt gleich, sodass das Verhältnis von dem übertragenen Wassermassenstrom zum trockenen Wasserstoffmassenstrom (Schleppmittel) abnimmt. Bei steigendem Wasserstoffverhältnis nimmt die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche der Brennstoffzelle ab, vgl. Abbildung 90.

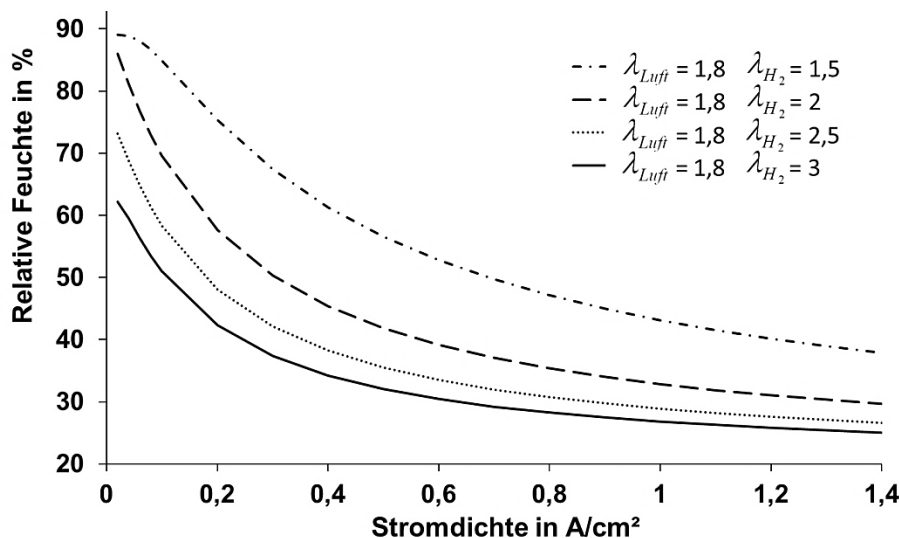


Abbildung 90: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit Wasserstoffverhältnis

Ein steigendes Luftverhältnis λ_{Luft} bedeutet, dass mehr feuchte Abluft aus der aktiven Fläche der Brennstoffzelle herausströmt. Mit der Annahme, dass $\phi'_{\text{Luft}} = 90\%$ konstant bleibt, bedeutet dies auch, dass der Wassermassenstrom über der Luftseite der Befeuchtungsfläche ansteigt und der Wasserdampf-Partialdruckgradient entlang der Befeuchtungsfläche - in Strömungsrichtung der Abluft - zunimmt. Bei geringen Stromdichten kann mehr Wasser auf die Wasserstoffseite übertragen werden. Im

²³ Feuchtekennfeld: Polarisationskurvenschar einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit der relativen Feuchte der zugeführten Gase.

Bereich hoher Stromdichten sind die Auswirkungen gering. Bei steigendem Luftverhältnis steigt die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche, vgl. Abbildung 91.

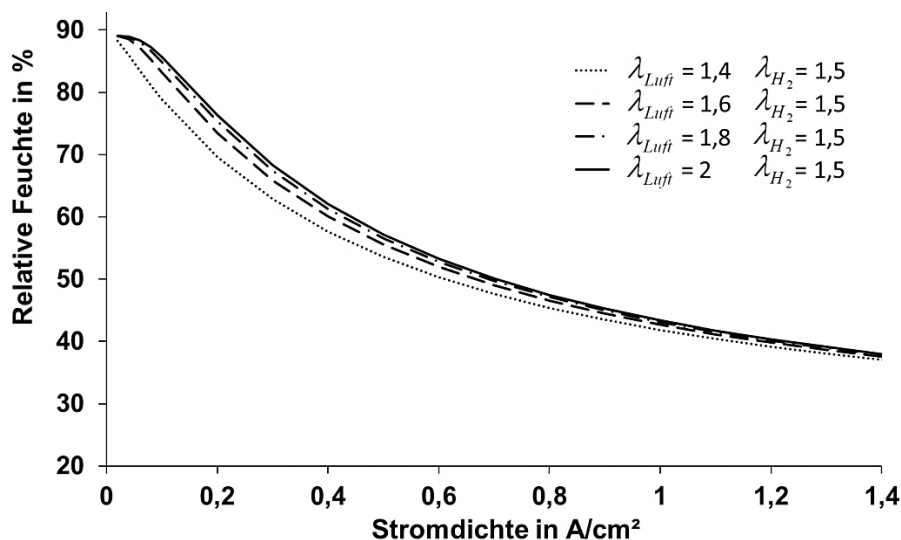


Abbildung 91: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit Luftverhältnis

Eine Vergrößerung der wirksamen Übertragungsfläche A wirkt sich ebenso aus wie eine Verbesserung des Stoffübergangskoeffizienten β . Bei steigendem Stoffübergangskoeffizienten oder Vergrößerung der wirksamen Übertragungsfläche steigt die Übertragungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung. Die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche steigt bei einer Vergrößerung der wirksamen Übertragungsfläche oder einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten, vgl. Abbildung 92.

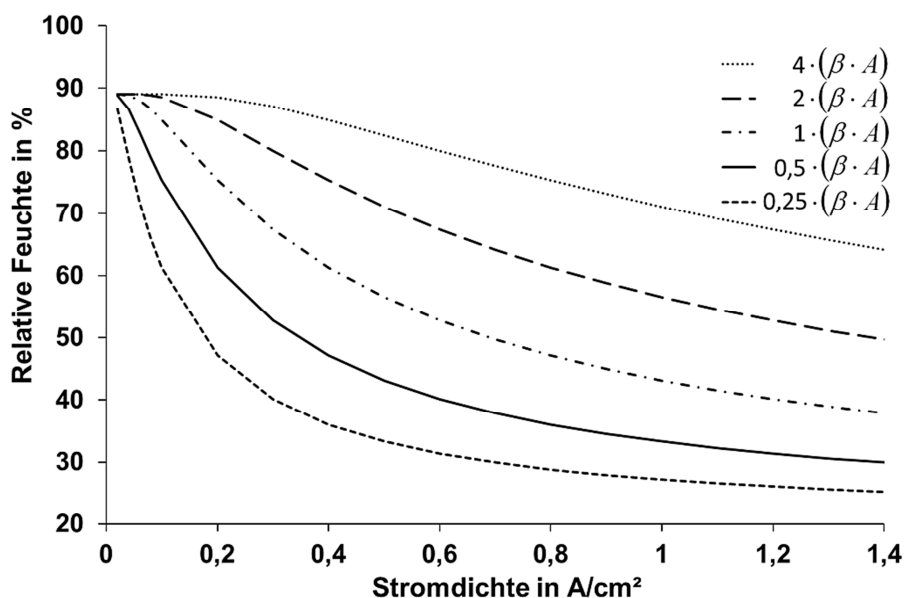


Abbildung 92: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und wirksame Übertragungsfläche

Eine Verringerung von ϕ'_{H_2} kann zu einem durch Kondensation innerhalb der Strecke Wasserstoffaustritt → Wasserstoffeintritt eines Brennstoffzellenaggregats und zum anderen durch die Entfeuchtung des Wasserstoffes bspw. durch die Zellinterne

Luftbefeuchtung auftreten. Bei einer Verringerung von ϕ'_{H_2} nimmt die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche ab. Die Auswirkungen nehmen mit steigender Stromdichte zu, vgl. Abbildung 93.

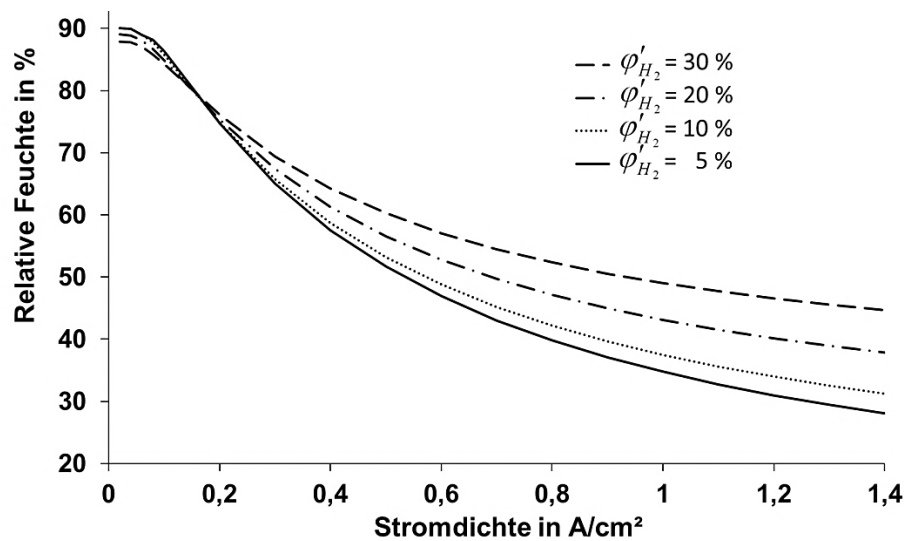


Abbildung 93: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ'_{H_2}

Eine Variation von ϕ''_{Luft} wirkt sich über den gesamten Bereich der Stromdichte aus, vgl. Abbildung 95.

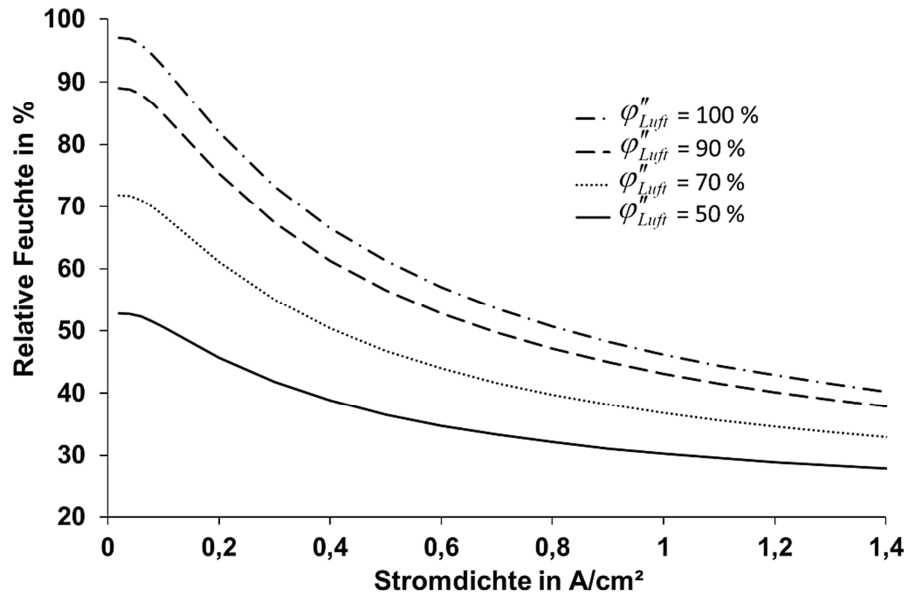


Abbildung 94: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ''_{Luft}

Ein Anstieg der relativen Feuchte der Abluft bewirkt einen Anstieg der relativen Feuchte des einströmenden Wasserstoffes.

8.4.2 Luftbefeuchtung

Aus einem steigenden Wasserstoffverhältnis λ_{H_2} folgt, dass mehr Wasser aus der aktiven Fläche heraus über die Befeuchtungsfläche strömt. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Wasserdiffusion durch die MEA im Bereich der aktiven Fläche stets ausreichend groß ist, um den Wasserstoffmassenstrom gleichbleibend auf eine relative Feuchte von 90 % zu befeuchten. Ist dies gegeben, so hat ein steigendes Wasserstoffverhältnis eine Erhöhung der relativen Feuchte zur Folge, vgl. Abbildung 95. Der Einfluss von λ_{H_2} schwindet mit dem Anstieg der Stromdichte.

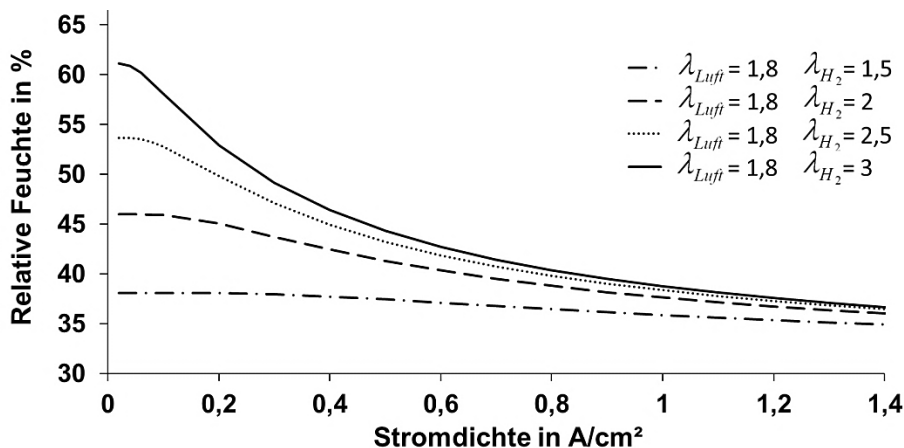


Abbildung 95: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit Wasserstoffverhältnis

Ein steigendes Luftverhältnis λ_{Luft} bedeutet, dass mehr Luft in die Befeuchtungsfläche einströmt. Der erhöhte Luftmassenstrom kann somit mehr Wasser aufnehmen. Der trockene Wasserstoffmassenstrom ist um ein Vielfaches geringer als der trockene Luftmassenstrom. Daraus folgt, dass der Luftmassenstrom wesentlich mehr Wasser aufnehmen kann als der Wasserstoffmassenstrom mit sich führt. Ein steigendes Luftverhältnis hat eine Verringerung der relativen Feuchte zur Folge, vgl. Abbildung 96.

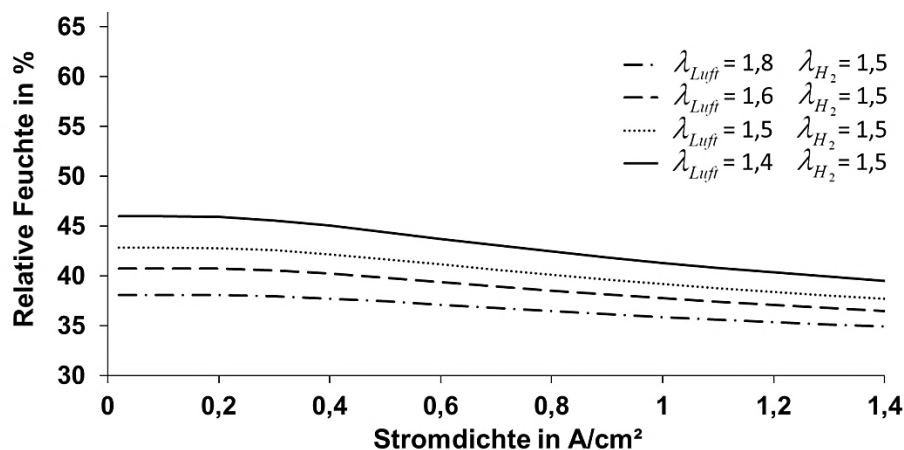


Abbildung 96: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit Luftverhältnis

Eine Vergrößerung der wirksamen Übertragungsfläche A wirkt sich gleichermaßen aus wie eine Verbesserung des Stoffübergangskoeffizienten β . Die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche steigt bei einer Vergrößerung der wirksamen Übertra-

gungsfläche oder der Verbesserung des Stoffübergangskoeffizienten an, vgl. Abbildung 97.

Für den betrachteten Referenzfall der Zellinternen Luftbefeuchtung ergibt sich ein wasserstoffseitiger Wassermassenstrom am Eintritt der Befeuchtungsfläche, welcher den größeren Luftmassenstrom bis auf eine relative Feuchte von etwa 38 % befeuchten kann. Das entspricht einer prozentualen Erhöhung der relativen Feuchte von ca. 26 %.

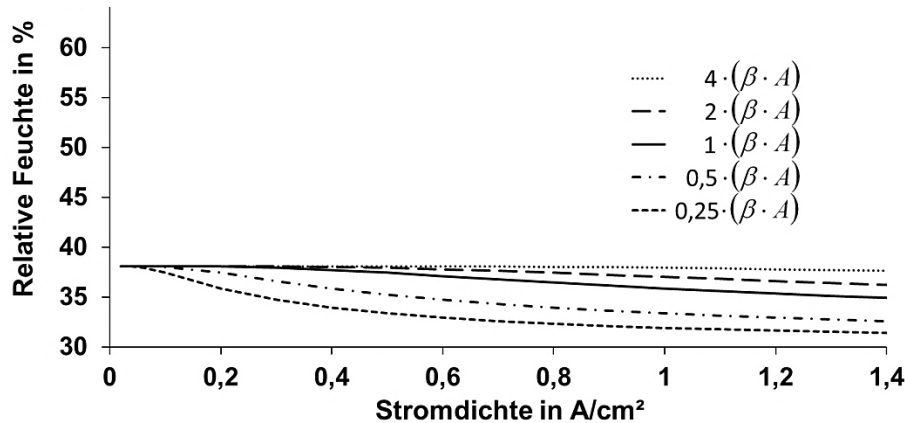


Abbildung 97: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und wirksame Übertragungsfläche

Eine Erhöhung von ϕ'_{Luft} (relative Feuchte der Zuluft am Eintritt in die Zellinterne Befeuchtungsfläche) kann beispielsweise durch eine externe Befeuchtung erreicht werden. Eine Erhöhung von ϕ'_{Luft} wirkt sich direkt auf die relative Feuchte am Eintritt in die aktive Fläche aus, vgl. Abbildung 98.

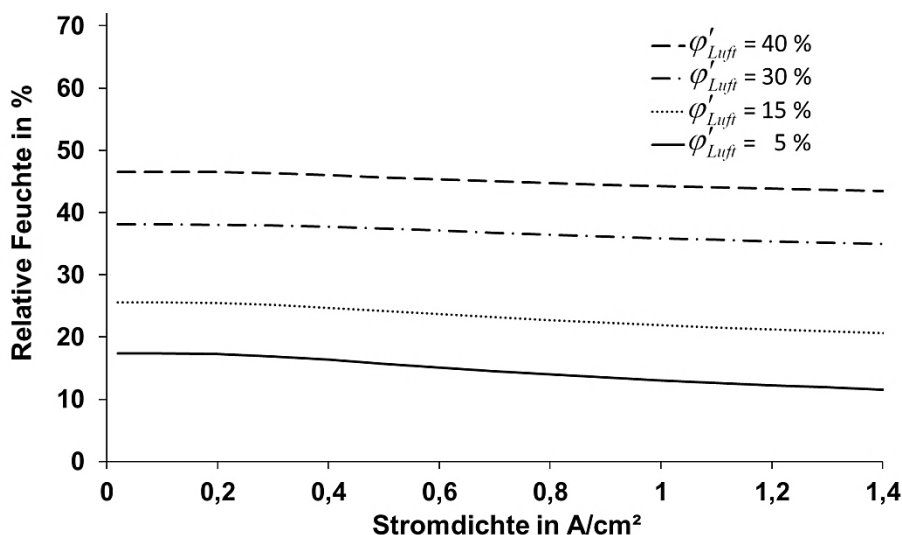


Abbildung 98: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ'_{Luft}

Eine Variation der relativen Feuchte des ausströmenden Wasserstoffs ϕ''_{H_2} wirkt sich über den gesamten Bereich der Stromdichte aus. Aus der Erhöhung von $\phi''_{H_2} = 90 \%$ auf $\phi''_{H_2} = 100 \%$ resultiert ein Anstieg der Luftfeuchte von bis zu ca. 3 %. In diesem

Fall erhöht die Zellinterne Luftbefeuchtung die relative Luftfeuchte um 9,5 % auf ca. 39,5 %. Das entspricht einer prozentualen Erhöhung der mit der Zuluft einströmenden relativen Gasfeuchte um 30 %, vgl. Abbildung 99.

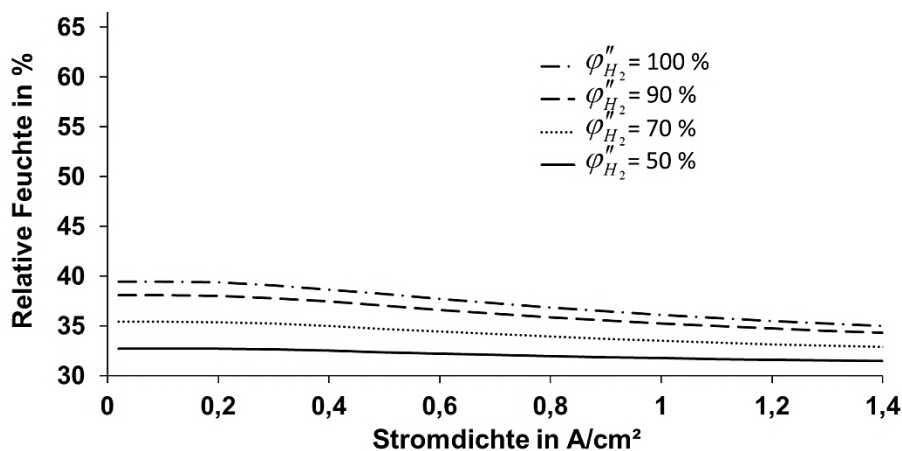


Abbildung 99: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ''_{H_2}

Das Leistungsvermögen der Zellinternen Luftbefeuchtung in Kombinationen mit einer zusätzlichen externen Luftbefeuchtung zeigt Abbildung 100. Die Externe Luftbefeuchtung wird hierbei als konstant über der Stromdichte festgelegt. Es werden drei Fälle hinsichtlich der relativen Luftfeuchte ϕ'_{Luft} miteinander verglichen:

- $\phi'_{Luft} = 9 \%$ (Umgebungsfeuchte²⁴) für keine externe Befeuchtung
- $\phi'_{Luft} = 20 \%$ für geringe externe Befeuchtung
- $\phi'_{Luft} = 30 \%$ für externe Befeuchtung

Vom angenommenen Referenzfall und dem Wert des Stoffübergangskoeffizienten abweichende Annahmen sind:

$$\lambda_{H_2} = 2, \lambda_{Luft} = 1,5, \phi'_{H_2} = 100 \%, \beta = 0,0062 \cdot 1,25 \frac{m}{s}$$

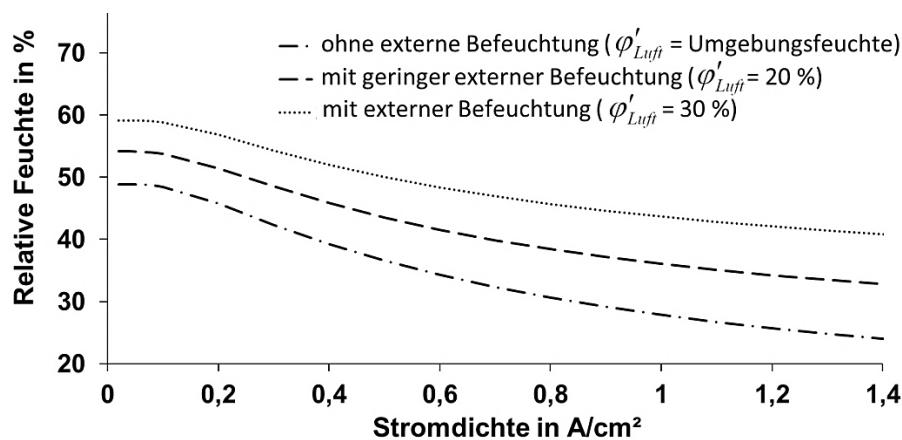


Abbildung 100: Luftbefeuchtung, Leistungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung

²⁴ Eine Umgebungsfeuchte von 60 % bei einer Temperatur von 20 °C und Umgebungsdruck entspricht bei 70 °C und einem Druck von 2 bar einer relativen Luftfeuchte von ca. 9 %.

Mit einem Wasserstoffverhältnis von 2, einem Luftverhältnis von 1,5 und einem Stoffübergangskoeffizienten $\beta = 0,0062 \cdot 1,25 \frac{m}{s}$ könnte der Luftmassenstrom bis zu einer Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ bereits allein durch die Zellinterne Befeuchtung ausreichend befeuchtet werden. Im hohen Leistungsbereich der Brennstoffzelle wäre jedoch mit erhöhten Leistungseinbußen aufgrund steigender Überspannungen, bedingt durch Austrocknung der ionomeren Anteile der MEA zu rechnen. Eine geringer dimensionierte externe Befeuchtung kombiniert mit der Zellinternen Befeuchtung würde eine ausreichende Befeuchtung des Luftmassenstromes bis zu einer Stromdichte von etwa $1,4 \text{ A/cm}^2$ ermöglichen. Sowohl im Teillastbereich als auch im hohen Leistungsbereich wäre der Bedarf an relativer Feuchte des Luftmassenstroms gedeckt.

8.5 Experimentelle Untersuchung

In diesem Kapitel werden experimentelle Untersuchungen zur Zellinternen Befeuchtung diskutiert. Ausgewählte MEA mit Zellinterner Befeuchtung werden MEA ohne Zellinterne Befeuchtung gegenübergestellt.

Für eine direkte Vergleichbarkeit werden die Befeuchtungsflächen der untersuchten MEA mit Zellinterner Befeuchtung zuerst mit Teflonfolie abgedeckt. Die Untersuchung beinhaltet die Aufnahme von Polarisationskurven bei Variation der Luftfeuchte. Daraufgehend wird die Teflonfolie von den Befeuchtungsfolien der MEA entfernt und die Untersuchungen werden wiederholt. Die Untersuchungen und die Gegenüberstellung untereinander erfolgen mit ein und derselben MEA. Spezifische Eigenheiten unterschiedlicher MEA sowie Einflüsse unterschiedlicher Größen der aktiven Flächen werden somit ausgeschlossen.

Die Gegenüberstellung erfolgt mit feuchteabhängigen Polarisationskurven, die miteinander verglichen werden. Hierfür wurden Laboreinzelzellen aufgebaut und Feuchtekennfelder aufgenommen. Die Randbedingungen zur Aufnahme der Polarisationskurven sind:

- Gasverhältnis Wasserstoff $\lambda_{H_2} = 1,5$
- Gasverhältnis Luft $\lambda_{Luft} = 1,8$
- Relative Gasfeuchten $\phi'_{H_2} = 30\% \quad \phi'_{Luft} = \text{variabel}$
- Temperatur $T = 70 \dots 80 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Druck $p_{H_2} = p_{Luft} = 2 \text{ bar}$

In Abbildung 101 ist ein von der Luftfeuchte abhängiges Feuchtekennfeld einer MEA ohne Zellinterne Befeuchtung zu sehen.

Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt, wird die Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen erheblich durch den Wassergehalt der ionomeren Anteile der MEA beeinflusst. Der Wassergehalt ist maßgeblich von der Luftfeuchte ϕ'_{Luft} abhängig. Eine sinkende Luftfeuchte zeigt einen negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoff-

zelle. Insbesondere bei niedrigen und hohen Stromdichten sinkt die Leistung der Brennstoffzelle aufgrund abnehmender Luftfeuchten.

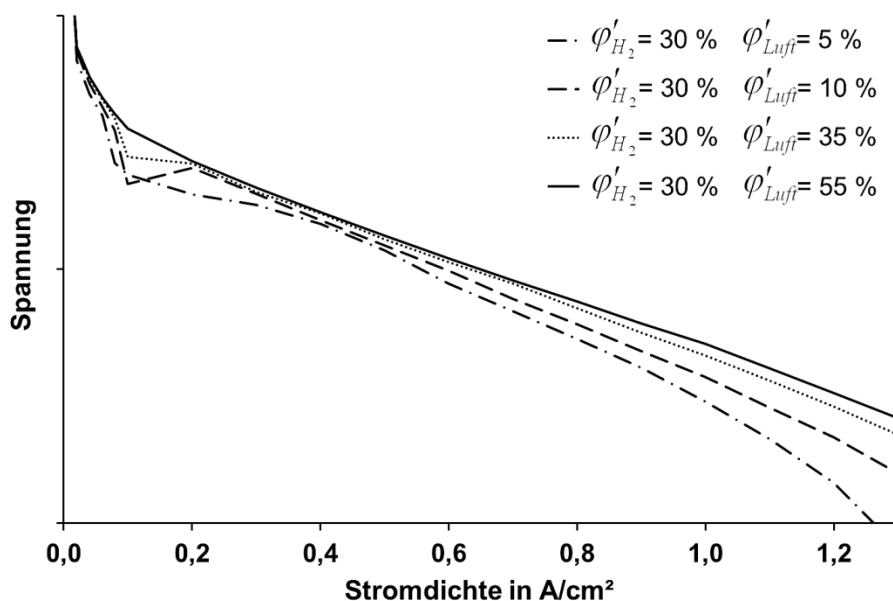


Abbildung 101: Feuchtekennfeld einer MEA ohne Zellinterne Befeuchtung

Dieselbe MEA, mit Zellinterner Luft- und Wasserstoffbefeuchtung, liefert das Feuchtekennfeld in Abbildung 102. Die Befeuchtungsflächen sind: 16 cm² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm² Luftbefeuchtung.

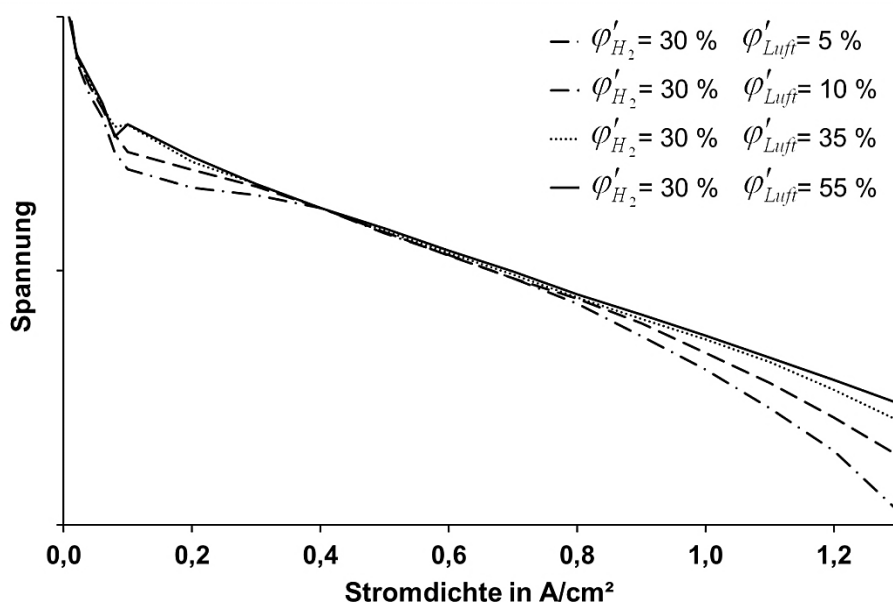


Abbildung 102: Feuchtekennfeld einer MEA mit Zellinterner Befeuchtung, 16 cm² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm² Luftbefeuchtung

Gegenüber dem Feuchtekennfeld für die MEA ohne Zellinterne Befeuchtung zeigt sich eine deutliche Anhebung der Polarisationskurven bei mittleren und hohen Stromdichten. Die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle nimmt durch die Zellinterne Befeuchtung zu.

Die relative Leistungssteigerung für die Betrachtung der Zellspannungen 0,7 V; 0,65 V und 0,6 V in Abhängigkeit der Luftfeuchte zeigt Abbildung 103.

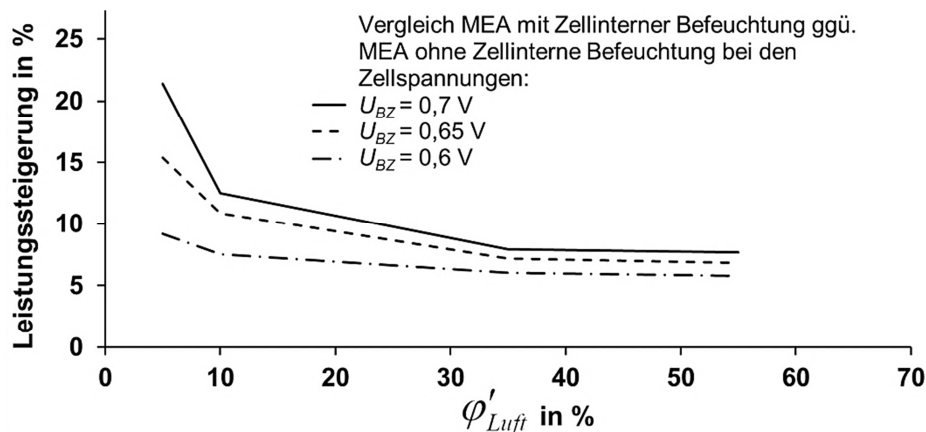


Abbildung 103: Leistungssteigerung durch Zellinterne Befeuchtung, 16 cm² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm² Luftbefeuchtung

Die leistungssteigernde Wirkung der Zellinternen Befeuchtung sinkt mit ansteigender Luftfeuchte. Ab einer relativen Luftfeuchte $\phi'_{Luft} > 35 \%$ verläuft die Leistungssteigerung annähernd konstant. Eine weitere Erhöhung der Luftfeuchte hat nur noch geringe Auswirkung. Die Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen aus Kapitel 6.3 überein.

Der konstante Verlauf der Leistungssteigerung ab $\phi'_{Luft} > 35 \%$, in welchem eine Erhöhung der Luftfeuchte keine weiteren Auswirkungen auf die Leistung zeigt, in Summe dennoch eine leistungssteigernde Wirkung durch die Zellinterne Befeuchtung zu sehen ist, ist auf die Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung zurückzuführen. Der Wassergehalt der anodenseitig ionomeren Anteile der MEA steigt durch eine Befeuchtung des Wasserstoffes. Die Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung mit 16 cm² Befeuchtungsfläche führt selbst bei hohen Luftfeuchten $\phi'_{Luft} > 50 \%$ zu einer Leistungssteigerung von bis zu 6,8 % bei einer Zellspannung von 0,65 V.

Ein Vergleich von Polarisationskurven, die die Auswirkungen unterschiedlich großer zellinterner Befeuchtungsflächen zeigen, ist in Abbildung 104 dargestellt. Für eine kontrastreichere Darstellung der Abhängigkeiten wurde hierbei eine niedrige relative Luftfeuchte $\phi'_{Luft} = 10 \%$ gewählt. Drei MEA mit Zellinterner Befeuchtung wurden hierbei gegenübergestellt:

MEA 1: Wasserstoffbefeuchtung 16 cm², Luftbefeuchtung 32 cm²

MEA 2: Wasserstoffbefeuchtung 0 cm², Luftbefeuchtung 32 cm²

MEA 3: Wasserstoffbefeuchtung 0 cm², Luftbefeuchtung 0 cm²

Eine Zellinterne Luftbefeuchtung - MEA 2 - hat eine deutliche Leistungssteigerung im unteren Bereich der Stromdichte bis 0,7 A/cm² zur Folge. Die Leistungssteigerung lässt im oberen Stromdichtebereich nach.

Eine Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung wirkt sich vorwiegend im oberen Bereich der Stromdichte ab $0,7 \text{ A/cm}^2$ aus. Dies stimmt mit den Untersuchungen zur Wasserstoffbefeuchtung aus Kapitel 6.3 überein.

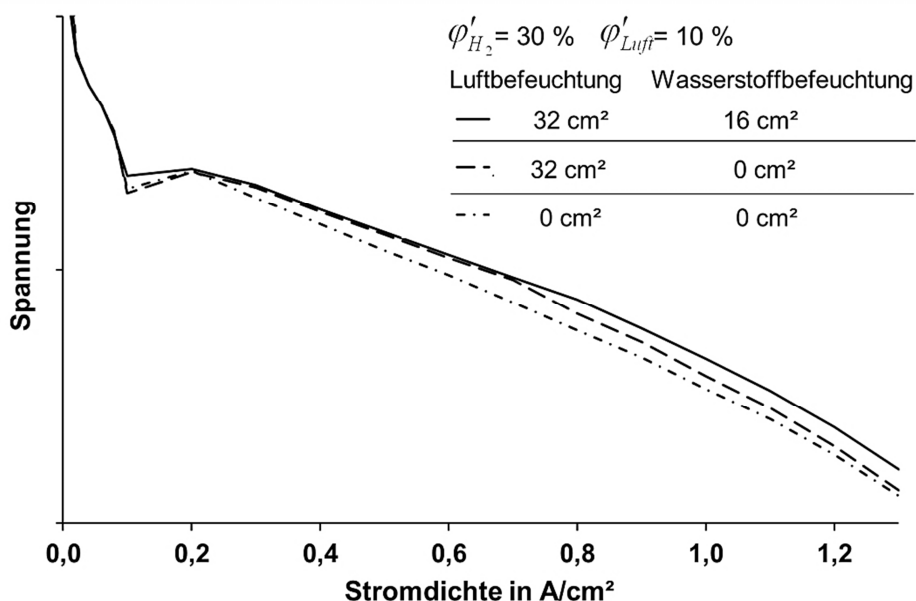


Abbildung 104: Polarisationskurven, Einfluss unterschiedlicher Befeuchtungsflächen bei einer Luftfeuchte von $\phi'_{Luft} = 10 \%$

In Abbildung 105 ist ein Vergleich von Polarisationskurven analog Abbildung 104 gezeigt. Die Luftfeuchte wurde hierbei von $\phi'_{Luft} = 10 \%$ auf $\phi'_{Luft} = 35 \%$ erhöht.

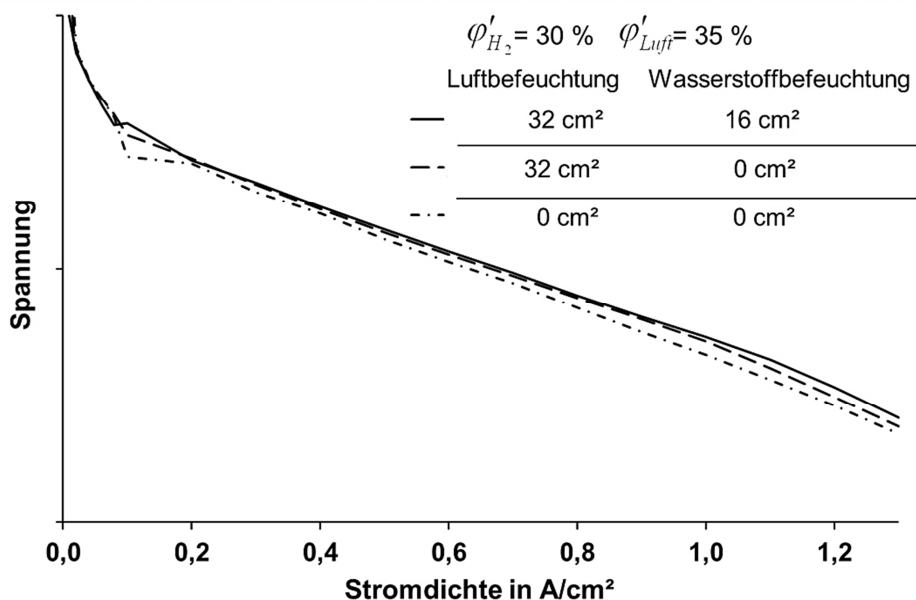


Abbildung 105: Polarisationskurven, Einfluss der Befeuchtungsflächen für ausreichende Luftfeuchte

Das prinzipielle Verhalten der Polarisationskurven bleibt, gegenüber dem mit geringeren Luftfeuchten aus Abbildung 104, identisch. Weiterhin zu erkennen ist der Einfluss der Wasserstoffbefeuchtung. Ab $0,9 \text{ A/cm}^2$ wirkt die Befeuchtung des Wasserstoffes

einer Austrocknung der Anodenelektrode entgegen. Die Folge ist eine verbesserte Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle für hohe Stromdichten.

Innerhalb der Sensitivitätsanalyse aus Kapitel 8.4.2 wurde gezeigt, dass eine Erhöhung des Wasserstoffverhältnisses die Zellinterne Luftbefeuchtung steigert. Um dies im realen Betrieb nachzuweisen, wurde ein Feuchtekennfeld einer MEA mit Zellinterner Befeuchtung aufgenommen. Das Wasserstoffverhältnis wurde hierbei auf $\lambda_{H_2} = 2$ erhöht. Abbildung 106 zeigt das gemessene Feuchtekennfeld der MEA mit einer 16 cm² Wasserstoffbefeuchtung und einer 32 cm² Luftbefeuchtung.

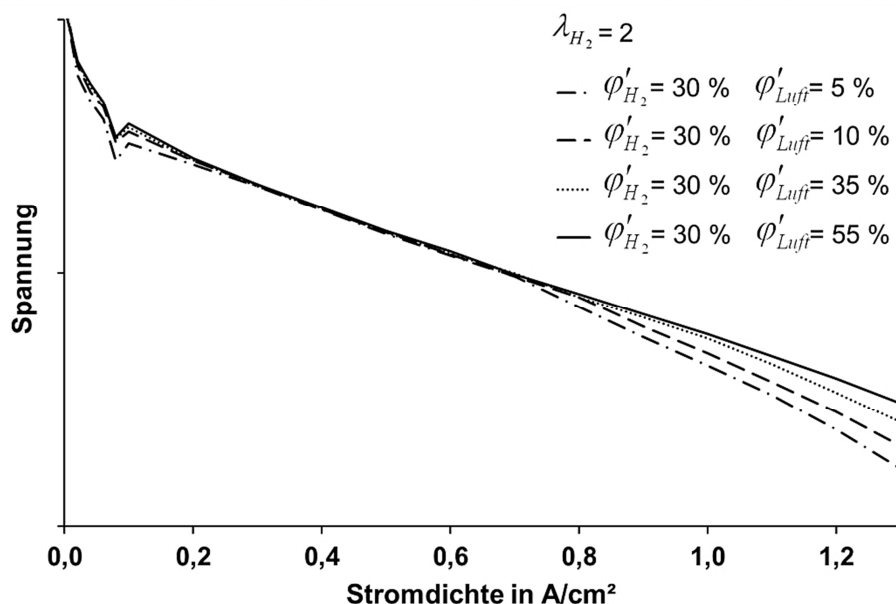


Abbildung 106: Feuchtekennfeld einer MEA mit Zellinterner Befeuchtung, 16 cm² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm² Luftbefeuchtung

Für Stromdichten von 0 bis 0,7 A/cm² zeigt die gesamte Bandbreite der betrachteten relativen Luftfeuchten nur geringen Einfluss auf die Polarisationskurven der Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle könnte mit diesen Betriebsparametern bis zu einer Stromdichte von 0,7 A/cm² ohne externe Luftbefeuchtung betrieben werden.

Die Sensitivitätsanalyse in Kapitel 8.4.2 liefert die Erklärung für dieses Verhalten. In Abbildung 95 ist die Zellinterne Luftbefeuchtung in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses λ_{H_2} gezeigt. Eine Erhöhung des Wasserstoffverhältnisses wirkt sich deutlich bei geringen und mittleren Stromdichten auf die Luftfeuchte aus. Dies erklärt, weshalb die gemessenen Polarisationskurven für $\phi'_{Luft} = 5 \%$ und $\phi'_{Luft} = 55 \%$ so nah beieinander liegen.

Ab Stromdichten $> 0,7$ A/cm² fächern sich die gemessenen Polarisationskurven auf. Abbildung 95 verdeutlicht ebenfalls, dass ein ansteigendes Wasserstoffverhältnis im Bereich hoher Stromdichten nur geringfügige Auswirkungen auf die Luftfeuchte zeigt. Im Bereich hoher Stromdichten ist somit nur eine geringe Leistungssteigerung zu erwarten. In Abbildung 90 ist gezeigt, wie sich die relative Gasfeuchte des Wasserstoff-

fes aufgrund eines variierenden Wasserstoffverhältnisses λ_{H_2} ändert. Eine Erhöhung von λ_{H_2} wirkt sich negativ auf die Wasserstoffbefeuchtung aus, jedoch vorwiegend im Bereich geringer Stromdichten.

Die relative Leistungssteigerung durch die Zellinterne Befeuchtung bei einem Wasserstoffverhältnis $\lambda_{H_2} = 2$, 16 cm² Wasserstoffbefeuchtung und 32 cm² Luftbefeuchtung, im Vergleich mit einer MEA ohne Zellinterne Befeuchtung zeigt Abbildung 107.

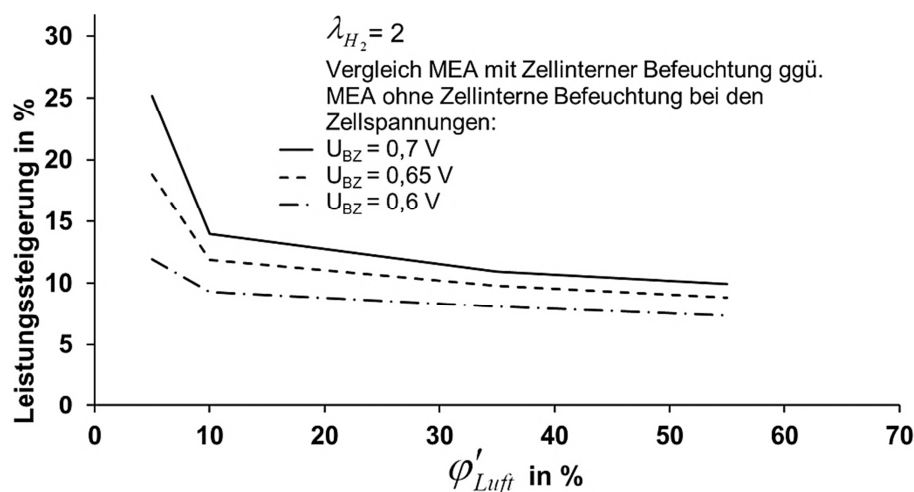


Abbildung 107: Leistungssteigerung durch Zellinterne Befeuchtung für $\lambda_{H_2} = 2$

Gegenüber den Ergebnissen aus - Feuchtekenfeld mit $\lambda_{H_2} = 1,5$, Abbildung 103 - erreicht die Brennstoffzelle mit Zellinterner Befeuchtung und einem Wasserstoffverhältnis von $\lambda_{H_2} = 2$ eine weitere leistungssteigernde Wirkung gegenüber der MEA ohne Zellinterne Befeuchtung.

Es zeigt sich, dass die Zellinterne Befeuchtung in jedem Betriebspunkt eine leistungssteigernde Wirkung auf die Brennstoffzelle hat. Für den Referenzfall ergibt sich eine Leistungssteigerung von mindestens 6,8 %, vgl. Abbildung 103. Dies bedeutet für ein Brennstoffzellenaggregat, welches 100 kW elektrische Leistung liefert, dass mit einer Zellinternen Befeuchtung zusätzliche 6,8 kW zur Verfügung stehen können.

Für die Umsetzung der Zellinternen Befeuchtung innerhalb eines Brennstoffzellenstapels muss allerdings noch untersucht werden, ob ein möglicher Kontakt von Ionomer und Bipolarplatten aus Metall - selbst wenn diese mit Korrosionsschutz beschichtet sind - zur Korrosion und damit zur Schädigung des Brennstoffzellenstapels führen kann.

9 Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit der PEM-Brennstoffzelle ist maßgeblich vom Wassergehalt der ionomeren Anteile innerhalb der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) abhängig. Ein niedriger Wassergehalt der ionomeren Anteile reduziert die Protonenleitfähigkeit der MEA, erhöhte Verluste der elektrochemischen Energiewandlung sind die Folge. Die vorliegende Arbeit analysiert die Befeuchtung der Betriebsgase von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) durch ein neues Verfahren, die Zellinterne Befeuchtung.

Die Zellinterne Befeuchtung nutzt für Wasser durchlässige Befeuchtungsflächen, welche Bestandteil der MEA selbst sind und an die aktive Fläche der Brennstoffzelle angrenzen. Die Befeuchtungsflächen werden durch freiliegende Bereiche der Polymerelektrolytmembran ausgebildet. Bevorzugter Einsatzbereich der Zellinternen Befeuchtung ist der Brennstoffzellenbetrieb mit entgegengesetzten Strömungsrichtungen der Betriebsgase über die aktive Fläche. Die in die Brennstoffzelle einströmenden Gase nehmen während des Überströmens der aktiven Fläche Produktwasser auf. Die Gase strömen anschließend mit einem höheren Wassergehalt aus der aktiven Fläche heraus in die Bereiche der zellinternen Befeuchtungsflächen. Der aus der Brennstoffzelle ausströmende feuchte Wasserstoffmassenstrom befeuchtet den in die Brennstoffzelle einströmenden trockenen Luftmassenstrom (zellinterne Luftbefeuchtung) und der aus der Brennstoffzelle ausströmende feuchte Luftmassenstrom befeuchtet den in die Brennstoffzelle einströmenden trockenen Wasserstoffmassenstrom (zellinterne Wasserstoffbefeuchtung).

Der Einfluss der relativen Gasfeuchte der Betriebsgase auf die Polarisationskurve der Brennstoffzelle wird experimentell untersucht. Es zeigt sich, dass die untersuchte MEA unter den gegebenen Rahmenbedingungen eines Brennstoffzellenaggregates mit Luftfeuchten am Eintritt der Brennstoffzelle über 35 % betrieben werden sollte. Unterhalb dieser Grenze ist mit erhöhten Leistungsverlusten zu rechnen. Bei Luftfeuchten größer 55 % zeigt sich weiter, dass der Wassergehalt am wasserstoffseitigen Austritt der Brennstoffzelle bis zur 2,5-fachen Sättigung betragen kann. Unter diesen Umständen kann Wasserdampf im Anodenraum der Brennstoffzelle kondensieren. Flüssiges Wasser im Anodenraum kann zur wasserstoffseitigen Gas-Unterversorgung der Anodenelektrode und somit zur Degradation der Brennstoffzelle führen. Es wird daher vorgeschlagen, die Brennstoffzelle so zu betreiben, dass die relative Gasfeuchte am wasserstoffseitigen Austritt der Brennstoffzelle zu jedem Zeitpunkt $< 90 \%$ beträgt.

Bei der Zellinternen Befeuchtung können die relativen Gasfeuchten am Eintritt in die aktive Fläche der MEA mit vorhandener Sensorik nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wird zur Bewertung der Leistungsfähigkeit dieses Befeuchtungsverfahrens ein analytisches Stofftransportmodell erarbeitet, welches die relativen Gasfeuchten am Eintritt in die aktive Fläche ermittelt. Diesbezüglich wird in einem separaten Kapitel die

Betriebscharakteristik eines Stoffübertragers hergeleitet. Es wird erstmalig gezeigt, dass die Betriebscharakteristik eines Stoffübertragers in direkter Analogie zur Betriebscharakteristik eines Wärmeübertragers steht. Identisch zur Wärmeübertragung stehen zwei konvektive Stoffströme mit einem diffusiven Strom (im vorliegenden Fall ein Stoffstrom, bei der Wärmeübertragung ein Wärmestrom) in Wechselwirkung. Die Betriebscharakteristik des Stoffübertragers wird unter Verwendung von drei dimensionslosen Kennzahlen ausgedrückt, die dimensionslose Konzentrationsänderung η_{Δ} , die dimensionslose Übertragungsfähigkeit NTU und das dimensionslose Verhältnis der Schleppmittel-Volumenströme Br . Die Betriebscharakteristika für die Gleich- und Gegenstromführung der Stoffströme eines Stoffübertragers werden theoretisch hergeleitet und experimentell bestätigt. Die Modellierung des Stoffübertragers wird herangezogen, um Gasbefeuchtungsapparaturen abbilden zu können.

Die Betriebscharakteristik der Zellinternen Befeuchtung wird mit Verwendung des Stoffübertragungsmodells berechnet. So ist es möglich, die Wasserübertragung durch die zellinternen Befeuchtungsflächen zu berechnen und die relativen Gasfeuchten am Eintritt in die aktive Fläche zu ermitteln. Es wird eine Sensitivitätsanalyse der Zellinternen Befeuchtung durchgeführt. Die Sensitivitätsanalyse zeigt für die Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Befeuchtungsfläche, dem Stoffübergangskoeffizienten und dem der Brennstoffzelle zugeführten Wasserstoffmassenstrom. Die Sensitivitätsanalyse zur zellinternen Luftbefeuchtung zeigt, dass ebenfalls eine starke Abhängigkeit zum Wasserstoffmassenstrom besteht. Ein Wasserstoffverhältnis von $\lambda_{H_2} > 2$ kann dazu führen, dass die Luftbefeuchtung allein durch die Zellinterne Befeuchtung realisiert werden kann.

Die theoretische Betrachtung der Zellinternen Befeuchtung wird durch experimentelle Untersuchungen ergänzt. MEA mit Zellinterner Befeuchtung werden im Rahmen von Labor-Brennstoffzellen untersucht. Für die Untersuchungen findet eine eigens entwickelte Labor-Brennstoffzelle Verwendung.

Die Zellinterne Luftbefeuchtung steigert die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle für Stromdichten $i < 0,7 \text{ A/cm}^2$. Für Stromdichten $i > 0,7 \text{ A/cm}^2$ steigert die Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Bei einem Wasserstoffverhältnis $\lambda_{H_2} > 2$ kann die Brennstoffzelle bis Stromdichten von $i < 0,7 \text{ A/cm}^2$ allein durch eine Zellinterne Luftbefeuchtung betrieben werden. Es zeigt sich, dass die Zellinterne Befeuchtung über den gesamten Arbeitsbereich eine leistungssteigernde Wirkung auf die Brennstoffzelle hat. Für den definierten Referenzfall ergibt sich eine Leistungssteigerung zwischen 6,8 % und 22 %. Das bedeutet für ein Brennstoffzellenaggregat, welches als Spitzenleistung 100 kW elektrische Leistung liefert und unter den Rahmenbedingungen des Referenzfalles betrieben wird, dass mit Verwendung der Zellinternen Befeuchtung mindestens 6,8 kW elektrische Leistung zusätzlich geliefert werden können.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: VW Caddy Maxi HyMotion3	2
Abbildung 2: VW Caddy Maxi HyMotion3, Antriebsstrang	2
Abbildung 3: Aufbau der PEM-Brennstoffzelle	6
Abbildung 4: Mögliche Wegstrecke eines Protons von einer anodenseitigen zu einer kathodenseitigen Dreiphasengrenze	6
Abbildung 5: Flussfeldgeometrie Parallel- und Mäanderflussfeld	7
Abbildung 6: Gaszuführung Betriebsweise	8
Abbildung 7: Möglicher Aufbau eines Brennstoffzellenaggregats	8
Abbildung 8: PEM-Brennstoffzelle, Produktwasser in der Abluft	11
Abbildung 9: Externe Befeuchtung	12
Abbildung 10: Externer Befeuchter, Strömungsführung der Gase	13
Abbildung 11: Integrierte Befeuchtung	13
Abbildung 12: Interne Befeuchtung	14
Abbildung 13: Polarisationskurve und Überspannungen einer PEM-Brennstoffzelle	21
Abbildung 14: Kathodenüberspannung in Abhängigkeit relativer Gasfeuchten	32
Abbildung 15: Prinzip der Protonenleitung am Beispiel von Nafion nach [Dyck, 2003]	33
Abbildung 16: Stark ausgeprägte Ionische Cluster am Beispiel Polyphenylsulfon, [Dyck, 2003]	33
Abbildung 17: Ionische Leitfähigkeit von Gore Select und Nafion 112 Membranen senkrecht zur Ebene als Funktion der relativen Feuchte bei 80 °C nach [Cleghorn et al., 2003]	34
Abbildung 18: Beispielhafter Weg eines Protons von der Anodenelektrode zur Kathoden-elektrode und Wassertransportwiderstände innerhalb der MEA	35
Abbildung 19: Einflussgrößen auf den Wasserhaushalt und Wassertransportmechanismus der PEM-Brennstoffzelle	38
Abbildung 20: Protonenwiderstand der Membran am Beispiel von Nafion 112 [Buchi, 2000]	39
Abbildung 21: Laboreinzelzelle	41
Abbildung 22: Standard MEA, Schnittbild	42
Abbildung 23: Standard MEA und Luftverteilungsstruktur	42
Abbildung 24: Aufbau Laboreinzelzelle, Explosionszeichnung	43
Abbildung 25: Polarisationskurven bei verschiedenen Haltezeiten der Betriebspunkte, $\phi'_{Luft} = 35\%$ und $\phi'_{H_2} = 35\%$	44
Abbildung 26: Polarisationskurven bei verschiedenen Haltezeiten der Betriebspunkte, $\phi'_{Luft} = 8\%$ und $\phi'_{H_2} = 35\%$	45
Abbildung 27: Polarisationskurven, Einfluss der relativen Luftfeuchte	46
Abbildung 28: Relative Feuchten der luftseitigen und wasserstoffseitigen Gasströme bei Variation von ϕ'_{Luft}	47
Abbildung 29: Polarisationskurven, Einfluss der relativen Feuchte des Wasserstoffes, bei verschiedenen Luftfeuchten.	49

Abbildung 30: Relative Feuchten der luftseitigen und wasserstoffseitigen Gasströme bei Variation von φ'_{H_2}	50
Abbildung 31: Polarisationskurve in Abhängigkeit der Strömungsführung und verschiedenen Luftfeuchten.	51
Abbildung 32: Relative Gasfeuchte entlang der aktiven Fläche für die Gegen- und die Gleichstromführung der Betriebsgase	51
Abbildung 33: Auswirkung des Gasdifferenzdruckes, $\varphi'_{Luft} = 35\%$ und $\varphi'_{H_2} = 35\%$	52
Abbildung 34: Degradation nach 960 h Zyklusbetrieb, Vergleich zwischen Betrieb mit $\varphi'_{Luft} = 30\%$ und $\varphi'_{Luft} = 10\%$	53
Abbildung 35: Regelungsprinzip der Luftbefeuchtung eines PEM-Brennstoffzellenstapels	55
Abbildung 36: Zwei Stoffströme getrennt durch einen Separator	57
Abbildung 37: Ein- und ausströmende Stoffströme entlang des Separators, unabhängig von der Strömungsrichtung der Stoffströme zueinander.	58
Abbildung 38: Infinitesimales Flächenelement des Separators	59
Abbildung 39: Prinzipielle Darstellung der Permeation, Konzentrationsänderung entlang des Stoffübergangs: 1 Absorption, 2 Desorption, 3 Diffusion	60
Abbildung 39: Stoffübertrager, Gegenstrom, Konzentrationsverlauf	62
Abbildung 40: Stoffübertrager, Gleichstrom, Konzentrationsverlauf	63
Abbildung 41: Drei Fälle der Stoffstromführung bei reinem Kreuzstrom	65
Abbildung 42: Betriebscharakteristika für die Kreuz-, Gegen- und Gleichstromführung von Stoffübertrager in Abhängigkeit von Br_1	68
Abbildung 43: Gasaustausch über eine semipermeable Membran.	69
Abbildung 44: Aufbau und Beschreibung einer Gasbefeuchtungsapparatur bei Gegenstromführung der Gase	72
Abbildung 45: Gasbefeuchtungsapparatur mit Feuchte- und Temperatursensoren, Gaszuführung im Gegenstrom, analog zu Abbildung 44.	75
Abbildung 46: Validierung der Betriebscharakteristik eines Stoffübertragers mit Gegenstromführung der Stoffströme	79
Abbildung 47: Validierung der Betriebscharakteristik eines Stoffübertragers mit Gleichstromführung der Stoffströme	79
Abbildung 48: Mögliche Umsetzung zur Luftbefeuchtung eines Brennstoffzellenstapels	80
Abbildung 49: Schnittbild einer Standard MEA und prinzipieller Verlauf der relativen Feuchten entlang der Gaskanäle im Gegenstrombetrieb	85
Abbildung 50: Mögliches Kühlprinzip eines Brennstoffzellenstapels	86
Abbildung 51: Zellinterne Befeuchtung, prinzipieller Verlauf des Wasserdampf-Partialdruckes entlang der Strömungen für Wasserstoff und Luft.	86
Abbildung 52: Mögliche Befeuchtungsflächen einer Zellinternen Befeuchtung	87
Abbildung 53: Perforation des Subgaskets	87
Abbildung 54: Ausführungsformen der untersuchten MEA	88

Abbildung 55: Konzentration von Sauerstoff und Wasserstoff an der Protonenaustausch-membran. Links zellinterne Befeuchtungsfläche, rechts aktive Fläche.	89
Abbildung 56: Vergleich der Leerlaufspannungen von Standard MEA und Membranen mit zellinternen Befeuchtungsflächen.	90
Abbildung 57: Mechanische und thermische Beanspruchung der Befeuchtungsfläche	91
Abbildung 58: Zellinterne Befeuchtung mit GDL über den Elektroden und Diffusionsvlies über den Befeuchtungsflächen	92
Abbildung 59: Polarisationskurve und Wirkungsgradverlust aufgrund zu geringer Befeuchtung, links ideale Luftfeuchte, rechts niedrige Luftfeuchte	94
Abbildung 60: Wasserstoffverhältnis λ_{H_2} bei verschiedenen relativen Feuchten des Wasserstoffes am Austritt des Brennstoffzellenstapels	95
Abbildung 61: Messaufbau zur Untersuchung der Befeuchtungsflächen	96
Abbildung 62: Zellinterne Wasserstoffbefeuchtung, ein- und austretende Massenströme	97
Abbildung 63: Wasserstoffbefeuchtung, maximal mögliche Wasserübertragung für die untersuchten Feuchtekombinationen bei 80 °C	101
Abbildung 64: Wasserstoffbefeuchtung, gemessene Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 8 cm ²	101
Abbildung 65: Wasserstoffbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 16 cm ²	102
Abbildung 66: Wasserstoffbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 32 cm ²	102
Abbildung 67: Wasserstoffbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit von ϕ'_{Luft_OUT} für die Stromdichte 0,3 A/cm ²	103
Abbildung 68: Wasserstoffbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit von ϕ'_{Luft_OUT} für die Stromdichte 0,7 A/cm ²	103
Abbildung 69: Zellinterne Luftbefeuchtung, ein- und austretende Massenströme	104
Abbildung 70: Luftbefeuchtung, maximal mögliche Wasserübertragung für die gewählten Feuchtekombinationen bei 70 °C	106
Abbildung 71: Luftbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 16 cm ²	106
Abbildung 72: Luftbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 32 cm ²	107
Abbildung 73: Luftbefeuchtung, experimentell ermittelte Wasserübertragung für eine Befeuchtungsfläche von 48 cm ²	107
Abbildung 74: Luftbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit ϕ'_{Luft_IN} für die Stromdichte 0,3 A/cm ²	108
Abbildung 75: Luftbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit ϕ'_{Luft_IN} für die Stromdichte 1 A/cm ²	108
Abbildung 76: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit der Wasserübertragung von dem Wasserstoffverhältnis. $\phi'_{Luft_IN} = 15 \%$, $\phi'_{Wasserstoff_OUT} = 90 \%$, $A = 32 \text{ cm}^2$	109

Abbildung 77: Luftbefeuchtung, übertragener Wassermassenstrom in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses. $\phi'_{Luft_IN} = 15 \%, \phi'_{H_2_OUT} = 90 \%, A = 32 \text{ cm}^2$	110
Abbildung 78: Schematischer Verlauf, Wasserdampfpartialdrücke entlang der Befeuchtungs-fläche in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses	110
Abbildung 79: Druckabhängigkeit am Beispiel Luftbefeuchtung, Wasserübertragung bei verschiedenen Gesamtdrücken der Wasserstoff- und der Luftseite. $\phi'_{Luft_IN} = 15 \%, \phi'_{H_2_OUT} = 90 \%, A = 32 \text{ cm}^2$	111
Abbildung 80: Wasserdampf-Partialdrücke für Luft- und Wasserstoffbefeuchtung.	112
Abbildung 81: Reproduzierbarkeit, Wasserübertragung für drei verschiedene Messaufbauten der Luftbefeuchtung.	112
Abbildung 82: Qualitativer Wasserdampf-Partialdruckverlauf über der Übertragungsfläche.	114
Abbildung 83: Ermittelter Stoffübergangskoeffizient der Zellinternen Luftbefeuchtung.	114
Abbildung 84: Ermittelter Stoffübergangskoeffizient der Zellinternen Wasserstoffbefeuchtung.	115
Abbildung 85: Simulation: Ausschnitt der Befeuchtungsflächen, Fläche 16 cm^2 , Stromdichte 1 A/cm^2 , Luftbefeuchtung: $\phi'_{Luft_IN} = 5 \%$, $\phi'_{Wasserstoff_OUT} = 90 \%$, Wasserstoffbefeuchtung: $\phi'_{Luft_OUT} = 90 \%$, $\phi'_{H_2_IN} = 20 \%$.	116
Abbildung 86: Validierung, Luftbefeuchtung	118
Abbildung 87: Validierung, Wasserstoffbefeuchtung	118
Abbildung 88: Validierung, Abweichung der Berechnung zur Messung für die Luftbefeuchtung aus Abbildung 86 und die Wasserstoffbefeuchtung aus Abbildung 87.	118
Abbildung 89: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit Wasserstoffverhältnis	120
Abbildung 90: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit Luftverhältnis	121
Abbildung 91: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und wirksame Übertragungsfläche	121
Abbildung 92: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ'_{H_2}	122
Abbildung 93: Wasserstoffbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ''_{Luft}	122
Abbildung 94: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit Wasserstoffverhältnis	123
Abbildung 95: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit Luftverhältnis	123
Abbildung 96: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und wirksame Übertragungsfläche	124
Abbildung 97: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ'_{Luft}	124
Abbildung 98: Luftbefeuchtung, Abhängigkeit von ϕ''_{H_2}	125
Abbildung 99: Luftbefeuchtung, Leistungsfähigkeit der Zellinternen Befeuchtung	125
Abbildung 100: Feuchtekennfeld einer MEA ohne Zellinterne Befeuchtung	127

Abbildung 101: Feuchtekennfeld einer MEA mit Zellinterner Befeuchtung, 16 cm ² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm ² Luftbefeuchtung	127
Abbildung 102: Leistungssteigerung durch Zellinterne Befeuchtung, 16 cm ² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm ² Luftbefeuchtung	128
Abbildung 103: Polarisationskurven, Einfluss unterschiedlicher Befeuchtungsflächen bei einer Luftbefeuchtung von $\phi'_{Luft} = 10\%$	129
Abbildung 104: Polarisationskurven, Einfluss der Befeuchtungsflächen für ausreichende Luftbefeuchtung	129
Abbildung 105: Feuchtekennfeld einer MEA mit Zellinterner Befeuchtung, 16 cm ² Wasserstoffbefeuchtung, 32 cm ² Luftbefeuchtung	130
Abbildung 106: Leistungssteigerung durch Zellinterne Befeuchtung für $\lambda_{H_2} = 2$	131
Abbildung 107: Polarisationskurve, Abhängigkeit vom Luftverhältnis	145
Abbildung 108: Polarisationskurve, Abhängigkeit vom Wasserstoffverhältnis	146
Abbildung 109: Polarisationskurve in Abhängigkeit des Luftverhältnisses und der Sauerstoffkonzentration	146
Abbildung 110: Polarisationskurve in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses und der wasserstoffseitigen Stickstoffkonzentration	147

Anhang A: Kenndaten der verwendeten Sensorik

Nachfolgend sind die Kenndaten der verwendeten Sensorik aufgeführt:

Sensor	Typ	Hersteller	Messbereich	Garantie- fehlergrenze
Feuchtesensor 1	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	0 -100 %	±2,8 % v.E
Temperatursensor 1	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	40 - 125 °C	±0,3 % v.E
Feuchtesensor 2	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	0 -100 %	±2,8 % v.E
Temperatursensor 2	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	40 - 125 °C	±0,3 % v.E
Feuchtesensor 3	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	0 -100 %	±2,8 % v.E
Temperatursensor 3	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	40 - 125 °C	±0,3 % v.E
Feuchtesensor 4	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	0 -100 %	±2,8 % v.E
Temperatursensor 4	HYGROCLIP IM 3	Rotronic	40 - 125 °C	±0,3 % v.E
Drucksensor 1	XKP 1290	i2s	0 - 4 bar	±0,5 % v.E
Drucksensor 2	XKP 1290	i2s	0 - 4 bar	±0,5 % v.E
Drucksensor 3	XKP 1290	i2s	0 - 4 bar	±0,5 % v.E
Drucksensor 4	XKP 1290	i2s	0 - 4 bar	±0,5 % v.E

Anhang B: Betriebsverhalten von PEM-Brennstoffzellen

Nachfolgend werden zum Kapitel 6 ergänzende Einflussgrößen auf das Betriebsverhalten der PEM-Brennstoffzelle vorgestellt. Betrachtet werden die Einflüsse

- Stickstoffkonzentration innerhalb der Wasserstoffzuführung,
- Sauerstoffkonzentration innerhalb der Luftzuführung,
- Gasverhältnis der Luftzuführung und
- Gasverhältnis der Wasserstoffzuführung

auf die Polarisationskurve der untersuchten MEA.

Folgende Parameter wurden für den Referenzfall gewählt:

- Luftfeuchte $\phi'_{Luft} = 35\%$
- Feuchte des Wasserstoffes $\phi'_{H_2} = 35\%$
- Gasdruck $p_{H_2} = p_{Luft} = 2\text{ bar}$
- Temperatur $T = 70...80\text{ }^\circ\text{C}$
- Luftverhältnis $\lambda_{Luft} = 1,8$
- Wasserstoffverhältnis $\lambda_{H_2} = 1,5$

Die Änderungen der Parameter gegenüber dem Referenzfall sind in den jeweiligen Abbildungen kenntlich gemacht.

Polarisationskurve in Abhängigkeit des Luftverhältnisses:

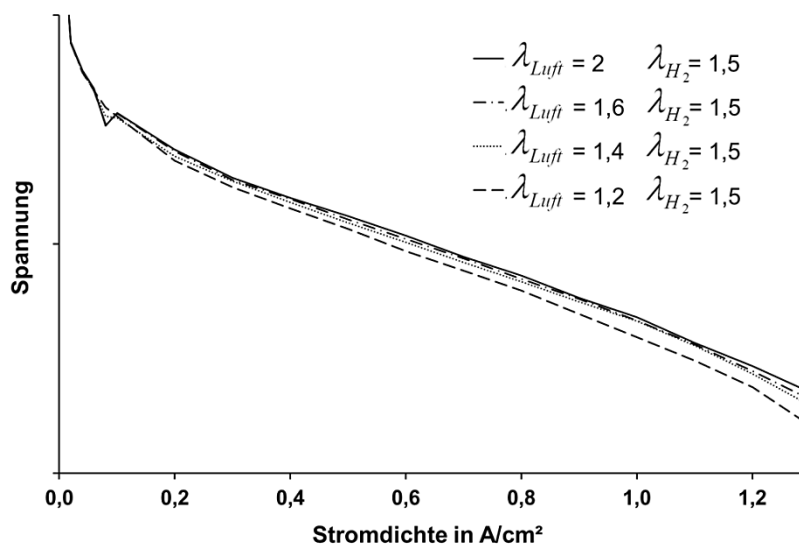


Abbildung 108: Polarisationskurve, Abhängigkeit vom Luftverhältnis

Ab einem Luftverhältnis von $\lambda_{Luft} = 1,4$ ist keine nennenswerte Leistungssteigerung sichtbar.

Polarisationskurve in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses:

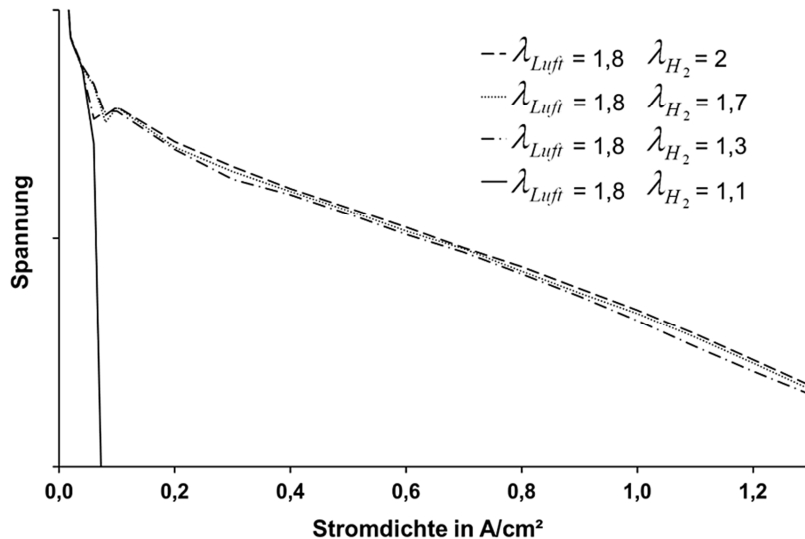


Abbildung 109: Polarisationskurve, Abhängigkeit vom Wasserstoffverhältnis

Ab einem Wasserstoffverhältnis von $\lambda_{H_2} = 1,7$ ist keine nennenswerte Leistungssteigerung sichtbar. Ein Wasserstoffverhältnis von $\lambda_{H_2} = 1,1$ führt zu einem Einbruch der Zellspannung.

Polarisationskurve in Abhängigkeit des Luftverhältnisses und der Sauerstoffkonzentration:

Für diesen Versuch wurde der Kathode ein Gasgemisch aus Stickstoff und Sauerstoff zugeführt.

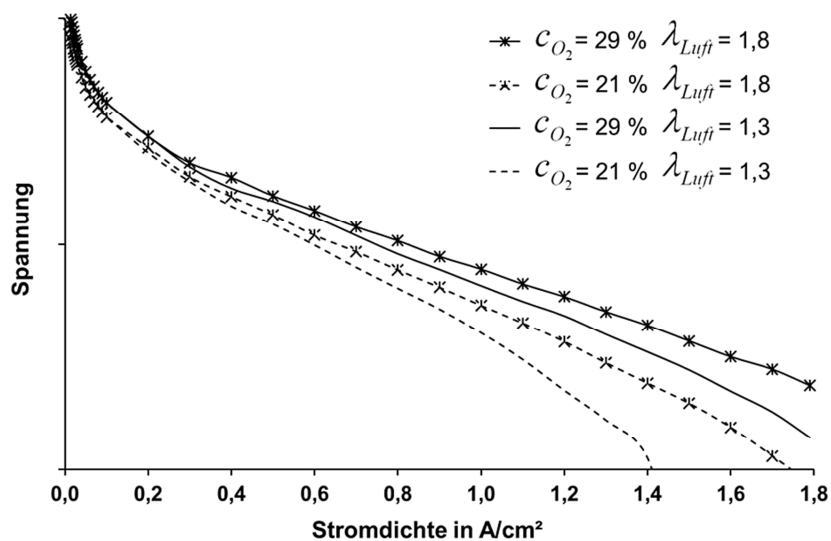


Abbildung 110: Polarisationskurve in Abhängigkeit des Luftverhältnisses und der Sauerstoffkonzentration

Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wirkt sich deutlich über den gesamten Bereich der Polarisationskurve aus.

Polarisationskurve in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses und der wasserstoffseitigen Stickstoffkonzentration:

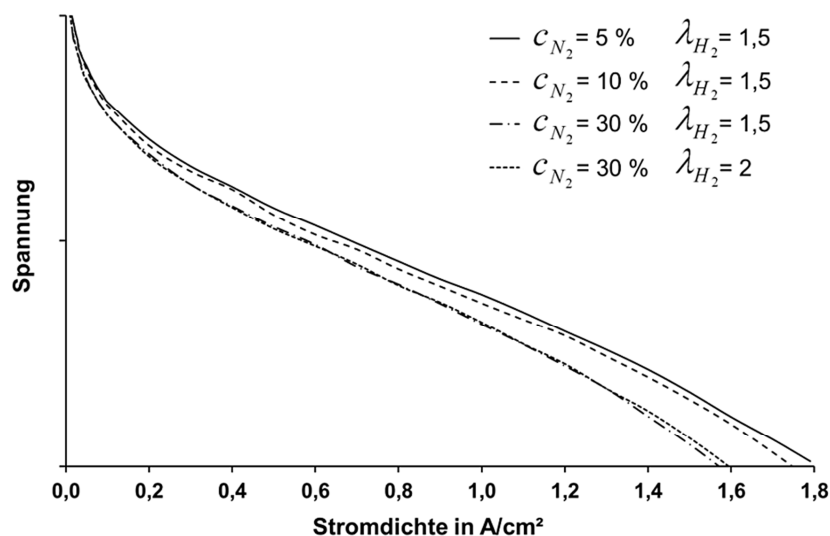


Abbildung 111: Polarisationskurve in Abhängigkeit des Wasserstoffverhältnisses und der wasserstoffseitigen Stickstoffkonzentration

Bei gleicher Stickstoffkonzentration wirkt sich eine Variation des Wasserstoffverhältnisses nur geringfügig aus.

Anhang C: Berechnung der Wassermassenströme zur Untersuchung der Zellinternen Luftbefeuchtung

Die zugeführten Wassermassenströme werden mit der Gleichung zur Wasserdampfbeladung eines Gases

$$x = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Luft}} = \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \quad 0.1$$

berechnet. Aus den Gleichungen 8.1 und 0.1 mit Berücksichtigung der Strichgrößen können die Wassermassenströme berechnet werden. Für den luftseitig in die Befeuchtungsfläche einströmenden Wassermassenstrom folgt

$$\dot{m}_{H_2O_IN} = \frac{\frac{\phi'_{Luft_IN}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{p - \frac{\phi'_{Luft_IN}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}_{Luft} \quad 0.2$$

und für den luftseitig aus der Befeuchtungsfläche ausströmenden Wassermassenstrom folgt

$$\dot{m}_{H_2O_IN} + \dot{m}_{H_2O} = \frac{\frac{\phi''_{Luft_IN}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{p - \frac{\phi''_{Luft_IN}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Luft}} \cdot \dot{m}_{Luft} \quad 0.3$$

Für den wasserstoffseitig in die Befeuchtungsfläche einströmenden Wassermassenstrom folgt

$$\dot{m}_{H_2O_OUT} = \frac{\frac{\phi'_{H_2_OUT}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{p - \frac{\phi'_{H_2_OUT}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \cdot \dot{m}_{H_2} \quad 0.4$$

und für den wasserstoffseitig aus der Befeuchtungsfläche ausströmenden Wassermassenstrom folgt

$$\dot{m}_{H_2O_OUT} - \dot{m}_{H_2O} = \frac{\frac{\phi''_{H_2_OUT}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}}{p - \frac{\phi''_{H_2_OUT}}{100} \cdot e^{\frac{A-B}{C+T}}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \cdot \dot{m}_{H_2} \quad 0.5$$

Die Subtraktion der Gleichung 0.2 von Gleichung 0.3 ergibt den übertragenen Wassermassenstrom auf die Luftseite.

$$\dot{m}_{H_2O_IN} + \dot{m}_{H_2O} - \dot{m}_{H_2O_IN} = \dot{m}_{H_2O} \quad 0.6$$

Die Subtraktion der Gleichung 0.4 von Gleichung 0.5 ergibt den Wassermassenstrom welcher dem Wasserstoff entzogen wurde, daher das negative Vorzeichen.

$$\dot{m}_{H_2O_OUT} - \dot{m}_{H_2O} - \dot{m}_{H_2O_OUT} = -\dot{m}_{H_2O} \quad 0.7$$

Anhang D: CFD-Simulation mit AVL-Fire

Die gezeigte Abbildung zur Simulation wurde mit dem CFD Programm FIRE[®] von dem Unternehmen AVL durchgeführt. FIRE[®] ist eine vielseitige Software zur Simulation von thermo-fluid dynamischen Prozessen, wie diese in Fluidströmungen von Verbrennungsmotoren auftreten. Das Softwareangebot ist laut AVL ausschließlich auf den automobilen Sektor ausgerichtet.

Die Software ist modular und als All-in-one-Produkt konzipiert. Im Hauptprogramm können sowohl Gitter generiert als auch Pre- und Post-Processing durchgeführt werden.

Durch die fortwährende Weiterentwicklung von Batterien und Brennstoffzellen für den Antrieb von Kraftfahrzeugen wurde die Simulationssoftware um das Fuel Cell Modul erweitert. Das Membranmodell dieses Moduls basiert auf dem Modell von [Berg et al., 2004].

Als Besonderheit bietet AVL FIRE[®] die Verknüpfung von der Berechnung der elektrochemischen Reaktionen mit der Volume of Fluid-Methode. Diese Methode ist ein Modell zur Berechnung von Mehrphasenströmungen, mit der das Verhalten von flüssigem Wasser in der Brennstoffzelle berechnet werden kann.

Die Membran der MEA wird bei der Berechnung mit dem AVL Fuel Cell Module nicht vollständig aufgelöst. Innerhalb dieses Moduls sind die dreidimensionale Berechnung der Transportgleichungen für Stoffströme, Enthalpien, Spezieskonzentrationen und Volumenanteilen mit allen relevanten Quellen- und Senkentermen mit einem eindimensionalen MEA-Modell gekoppelt. Die eindimensional berechneten Größen werden über Quellterme mit in die dreidimensionale Strömungsberechnung eingebunden. Bei diesem Modell liegt die Annahme zu Grunde, dass in der MEA nur Vorgänge senkrecht zur Oberfläche stattfinden.

Literaturverzeichnis

- [Anderson et al., 2010] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, D. P. Wilkinson, *A Critical Review of Two-Phase Flow in Gas Flow Channels of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Power Sources, No. 95, pp. 4531 – 4553, **2010**
- [Andreaus, 2002] B. H. Andreaus: *Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle: Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie*, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL, **2002**
- [Atkins, 1998] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Sixth ed., Oxford University Press, **1998**
- [Autohaus, 2006] *DAT-Report 2006*, Zeitschrift Autohaus 08/**2006**
- [AVL, 2010] AVL FIRE® Handbuch vom 30.11.**2010**
- [Baker et al., 2006] D. Baker, C. Wieser, K. C. Neyerlin, M. W. Murphy, *The Use of Limiting Current to Determine Transport Resistance*, in: PEM Fuel Cells ECS Transactions 3, No. 1, pp. 989 – 999, **2006**
- [Barbir et al., 1999] F. Barbir, J. Braun, J. Neutzler, *Properties of Molded Graphite Bipolar Plates for PEM Fuel Cells*, International Journal on New Materials for Electrochemical Systems, No. 2, pp. 197 – 200, **1999**
- [Barbir, 2005] F. Barbir, *PEM Fuel Cells. Theory and Practice*, Academic Press, **2005**
- [Buckingham, 1914] E. Buckingham, *On physically similar systems; illustrations of the use of dimensional equations*, **1914**
- [Bard et al., 1980] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, **1980**
- [Baehr, 2006] D. Baehr, *Wärme und Stoffübertragung*, Springer, **2006**
- [Barrow, 1984] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Bohmann Verlag, 6. Auflage, Wien, **1984**
- [Baschuk et al., 2010] J. J. Baschuk, X. Li, *Modeling of Ion and Water Transport in the Polymer Electrolyte Membrane of PEM Fuel Cells*, International Journal of Hydrogen Energy, No. 35, pp. 5095 – 5103, **2010**
- [BeM, 2012] Bundesverband eMobilität, [http://www.bem-ev.de/eletrotraktion - viele-konzepte-ein-ziel/](http://www.bem-ev.de/eletrotraktion-viele-konzepte-ein-ziel/), Jan **2012**

- [Berg et al., 2004] P. Berg, K. Promislow, J. St. Pierre, J. Stumper, B. Wetton, *Watermanagement in PEM Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society, No. 151 (3), A341 - A353, **2004**
- [Berger, 2009] O. Berger, *Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellenaggregats zum Antrieb von Kraftfahrzeugen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2009**
- [Bernardi et al., 1992] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, *A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell*, Journal of The Electrochemical Society, No. 139, Nr. 9, pp. 2477 – 2491, **1992**
- [Beuth, 2011] Beuth-Hochschule, Antoine_Parameter.xls, http://public.beuth-hochschule.de/~wseifert/lmr/thermo/BilderThermo/Theorie/Antoine_Parameter.xls, **2011**
- [BMU, 2012] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, http://www.bmu.de/verkehr/eletromobilitaet/allgemeine_informationen/doc/45036.php, Jan **2012**
- [Bockris et al., 1980] J. O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, **1980**
- [Buchi et al., 2000] F. N. Buchi, G. G. Scherer, *Investigation of the Transversal Water Profile in Nafionmembranes*, in: Polymer Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, No.3, **2000**
- [Chen, 2003] E. Chen, *Thermodynamics and Electrochemical Kinetics*, in G. Hoogers (editor), Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, **2003**
- [Cleghorn et al., 2003] S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu, *Catalyst Coated Composite Membranes*, Handbook of Fuel Cells, Band 3, **2003**
- [Dai et al., 2009] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, *A Review on Waterbalance in the Membrane Electrode Assembly of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, International Journal of Hydrogen Energy, No. 34, pp. 9461 – 9478, **2009**
- [Daimler, 2012] Internetquelle: www.daimler.com, **2012**
- [Dicks et al., 2003] A. Dicks, J. Larminie, *Fuel Cell Systems Explained*, 2. Aufl.: John Wiley & Sons, **2003**
- [Dyck, 2003] A. Dyck, *Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis aromatischer Sulfonierter Polymere und deren Anwendung*, in: Direkt-Methanol Brennstoffzellen, Shaker Verlag, **2003**

- [Eckl, 2007] R. Eckl, *Messung und Modellierung lokaler Phänomene in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen*, Dissertation, Technische Universität München, **2007**
- [Falcão et al., 2009] D. S. Falcão, V. B. Oliveira, C. M. Rangel, C. Pinho, A. M. F. R. Pinto, *Water transport through a PEM fuel cell: A one-dimensional model with heat transfer effects*, Chemical Engineering Science 64, pp. 2216 – 2225, **2009**
- [Freger et al., 1999] V. Freger, J. Membr, *Diffusion of Water and Ethanol in Ion-Exchange Membranes*, **1999**
- [Fuchs et al., 2000] M. Fuchs, F. Barbir, *Development of Advanced, Low-Cost PEM Fuel Cell Stack and System Design for Operation on Reformate Used in Vehicle Power Systems*, Transportation Fuel Cell Power Systems, 2000 Annual Progress Report, U.S. Department of Energy, Office of Advanced Automotive Technologies, pp. 79 – 84, **2000**
- [Futerko et al., 2000] P. Futerko, I. - M. Hsing, *Two-dimensional Finite-element Method Study of the Resistance of Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Electrochemical Acta, No. 45, pp. 1741 – 1751, **2000**
- [Gasteiger et al., 2003] H. A. Gasteiger, W. Gu, R. Makhari, M. F. Matthias, *Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitations in the Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Tutorial, Electrochemical Society Meeting, **2003**
- [Gileadi, 1993] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists*, Chemical Engineers and Materials Scientists, VHC Publishers, **1993**
- [GM, 2007] General Motors, Patentschrift: DE102007044638A1
- [Gu et al., 2009] W. Gu, D. R. Baker, Y. Liu, H. A. Gasteiger, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) down-the-channel performance model*, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Band 6, John Wiley & Sons Ltd., S.631 - 657, **2009**
- [Hakenjos, 2006] A. Hakenjos, *Untersuchungen zum Wasserhaushalt von Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzellen*, **2006**
- [Hecht, 2011] M. Hecht, *Energieeffizienz und Treibhausgasemission des Verkehrs im Hinblick auf den Schienenverkehr*, Forschungsbericht TU-Berlin, **2011**
- [Hamann et al., 1998] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, 3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**
- [Honda, 2012] Internetquelle: www.honda.de, **2012**

- [Hanke-Rauschenbach, 2007] R. Hanke-Rauschenbach, *Strukturierte Modellierung und nichtlineare Analyse von PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, **2007**
- [Hirschenhofer et al., 1994] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, *Fuel Cells: A Handbook*, Revision 3, U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, DOE/METC-94/1006, **1994**
- [IPCC, 2007] Intergovernmental Panel on Climate Change, *IPCC Fourth Assessment Report – Working Group I Report on Physical Science Basis*, Genève, **2007**
- [Ji et al., 2009] M. Ji, Z. Wei, *A Review of Water Management*, in: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Energies No. 2, pp. 1057 – 1106, **2009**
- [Jiao et al., 2011] K. Jiao, X. Li, *Watertransport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, Progress in Energy a Combustion Science 37, pp. 221 - 291, **2011**
- [Jonas, 2009] K. Jonas, *Online-Alterungsdiagnose und belastungsabhängige Lebensdauerprognose von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen*, VDI Verlag, **2009**
- [Ju et al., 2005] H. Ju, H. Meng, C. - Y. Wang, *A single-phase, Nonisothermal Model for PEM Fuel Cells*, International Journal of Heat and Mass Transfer, No. 48, pp. 1303 – 1315, **2005**
- [Kim et al., 1995] J. Kim, S. - M. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlain, *Modeling of Proton Exchange Fuel Cell Performance with an Empirical Equation*, Journal of Electrochemical Systems, No. 2, pp. 2670 – 2674, **1999**
- [Kolde et al., 1995] J. Kolde, B. Bahar, M. Wilson, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Advanced Composite Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes*, Electrochemical Society, Tagungsband 95, Nr. 23, pp. 193 - 201, **1995**
- [Kreuer at al, 2004] K .D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology*, Chem. Rev. 104, pp. 4637 - 4678, **2004**,
- [Kurzweil, 2003] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, Wiesbaden: Vieweg & Sohn Verlag, **2003**
- [Larminie et al., 2000] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems – Explained*, Wiley VCH Verlag GmbH Weinheim, **2000**

-
- [Larminie et al., 2003] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second ed., John Wiley & Sons, **2003**
- [Min et al., 2006] C. H. Min, Y. L. He, X. L. Liu, B. H. Yin, W. Jiang, W. Q. Tao, *Parameter Sensivity and Discussion of PEM Fuel Cell Simulation Model Validation Part II: Results of Sensitivity Analysis and Validation of the Model*, Journal of Power Sources, No. 160, 374 - 385, **2006**
- [Müller, 2002] M. Müller, *Polymermembran-Brennstoffzellen mit mikrostrukturieren Strömungskanälen*, Dissertation, Universität Freiburg, **2002**
- [Melin, 2007] T. Melin, T. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer Verlag, Berlin, **2007**
- [Neburchilov, 2007] V. Neburchilov, J. Martin, *A Review of Polymer Electrolyte Membranes for direct Methanol Fuel Cells*, Journal of Power Sources, No. 169, **2007**
- [Newman, 1991] J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, 2nd ed., Prentice Hall Englewood, **1991**
- [Neyerlin et al., 2005] K. C. Neyerlin, H. A. Gasteiger, C. K. Mittelsteadt, J. Jacob, W. Gu, *Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC*, Journal of The Electrochemical Society, No. 152, Nr. 6, pp. A1073 – A1080, **2005**
- [Neyerlin et al., 2006] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H. A. Gasteiger, *Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC*, Journal of the Electrochemical Society, No. 153, Nr. 10, pp. A1955 – A1963, **2006**
- [Neyerlin et al., 2007] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, Jr. Clark, H. A. Gasteiger, *Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC. Analytical Model and Experimental Validation*, Journal of the Electrochemical Society 154, No. 2, pp. B279 – B287, **2007**
- [Nguyen et al., 1993] T. V. Nguyen, R. E. Ralph, *Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, No. 140, Nr. 8, pp. 2178 – 2186, **1993**
- [O'Hayre et al., 2006] R. O'Hayre, S. - W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**
- [Reid et al., 1977] R. C. Reid, J. M. Prausniz, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill Book Co., New York, **1977**
- [Reid et al., 1987] R. C. Reid, J. M. Prausniz, B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill Book Co., New York, **1987**

- [Roßberg et al., 2003] K. Roßberg, V. Trapp, *Graphit-Based Bipolar Plates*, Handbook of fuel cells, Band 3, pp. 308 - 314, **2003**
- [Schönfelder, 2007] C. Schönfelder, *Optimierung von Luftversorgungseinheiten für Brennstoffzellenaggregate in Fahrzeugantrieben*, Dissertation, TH Aachen, **2007**
- [Schlünder, 1984] E. - U. Schlünder, *Einführung in die Stoffübertragung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**
- [Spang und Roetzel, 1995] B. Spang, W. Roetzel, *Neue Näherungsgleichung zur einheitlichen Berechnung von Wärmetauschern*, Heat and Mass Transfer, Vol. 30, Nr. 6, **1995**
- [Pischinger et al., 2004] S. Pischinger, O. Lang, K.-I. Yapici, H. Kemper, *Downsizing mit variabler Verdichtung – Alternative oder Ergänzung zur Hybridisierung*, AVL Motor & Umwelt, **2004**
- [Sperling, 2000] J. Sperling, *Untersuchung von H/D-Isotropeneffekten bei der elektrolytischen Wasserspaltung im Hinblick auf eine mögliche Quantenkorrelation*, Dissertation, FU-Berlin, **2000**
- [Springer et al., 1991] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, 3. Electrochemical Society, Vol. 138, No. 8, **1991**
- [Spurk, 1999] J. Spurk, *Dimensionsanalyse in der Strömungslehre*, Springer, Berlin, **1999**
- [Stolten, 2010] D. Stolten, *Hydrogen and Fuel Cells*, Wiley-VCH, **2010**
- [Schedel 2002] E. Schedel, *Rollwiderstandsoptimierte, energiesparende Pkw-Reifen*, Studie im Auftrag der GTZ, Eschborn **2001**
- [Schwarz, 2011] T. Schwarz, *Das Wassersubsystem und sein Einfluss auf die Kenngrößen des Brennstoffzellenantriebs*, Dissertation, TU Clausthal, **2011**
- [Taller, 2011] B. Taller, *Grundlagen physikalischer Prozesse*, Vorlesungsskript Universität Graz, <http://math.uni-graz.at/thaller/lehre/mpt/skriptum.pdf>, **2011**
- [Thompson et al., 2008] E. L. Thompson, J. Jorne, W. Gu, H. A. Gasteiger, *PEM Fuel Cell Operation at -20±C. II. Ice Formation Dynamics, Current Distribution and Voltage Losses within Electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, No. 155, Nr. 9, pp. B887 – B896, **2008**
- [Töller, 2011] P. Töller, *Proton Transport in Additives to the Polymer Electrolyte Membrane*, Fuel Cell Application, **2011**

-
- [Tuckermann et al., 2002] M. Tuckerman, D. Marx, M. Parinello, *The Nature and Transport Mechanism of Hydrated Hydroxide Ions in Aqueous Solutions*, **2002**
- [Tueber, 2004] K. Tueber, *Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für portable Systeme*, Dissertation, Duisburg-Essen, **2004**
- [UBA, 2010] Umwelt Bundesamt, *CO₂-Emissionsminderung im Verkehr in Deutschland*, **2010**
- [Vielstich et al., 2003] W. Vielstich, A. Lamm (Hrsg.), H. A. Gasteiger (Hrsg.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Bd. 1 – 4, Wiley, **2003**
- [Waas, 2007] P. Waas, *Skriptum zum Brennstoffzellen-Versuch*, Hochschule München, **2007**
- [Wagner et al., 2000] N. Wagner, E. Gülzow, L. Jörissen, J. Mergel, A. Heinzel, *Entwicklungslinien auf dem Gebiet der Membran-Brennstoffzellen (PEFC)*, Forschungsverbund Sonnenenergie - Zukunftstechnologie Brennstoffzelle, **2000**
- [Wang, 2004] C. Wang, *Fundamental Models for Fuel Cell Engineering*, Chemical Reviews, No. 104, pp. 4727 – 4766, **2004**
- [Wang et al., 2005] C. Wang, M. Nehrir, S. R. Shaw, *Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits*, IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol. 20, **2005**.
- [Wang et al., 2008] E. D. Wang, P. F. Shi, C. Y. Du, *A Novel Self-humidifying Membrane Electrode Assembly with Water Transfer Region for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Power Sources, No. 175, pp. 183 – 188, **2008**
- [Wang et al., 2011] Y. Wang, K. Chen, J. Mishler, S. Cho, X. Adroher, *A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications and Needs on Fundamental Research*, Applied Energy, No. 88, pp. 981 - 1007, **2011**
- [WEO, 2011] International Energy Agency, *World Energy Outlook*, **2011**
- [Weast, 1988] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1988**
- [Weber et al., 2004] A. Z. Adam, J. Newman, *Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells*, Chemical Reviews, No. 104, pp. 4679 – 4726, **2004**
- [Weigand et al., 2010] B. Weigand, J. Köhler, J. von Wolfersdorf, *Thermodynamik kompakt*, Springer, **2010**

- [Wedler, 1987] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Weinheim 3. Aufl., **1987**
- [Ye et al., 2007] X. Ye, C. - Y. Wang, *Measurement of Water Transport Properties through Membrane Electrode Assemblies Part I: Membranes*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 154, pp. B676 - B682, **2007**
- [Zawodzinski et al., 1993] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes*, Journal of The Electrochemical Society, No. 140, Nr. 7, pp. 1981 – 1985, **1993**
- [Zhang, 2008] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrolysts and Catalyst Layers*, Springer, London, **2008**